

GERMANIUM-ANALOGE PROPANE, N-BUTANE
UND ISOBUTANE

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaft"
am Fachbereich Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

DIETOLF SIMON
geb. in Bodenheim/Mainz

Mainz, 1982
—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552619_0003

GERMANIUM-ANALOGE PROPANE, N-BUTANE UND ISOBUTANE

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaft "
am Fachbereich Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

DIETOLF SIMON
geb. in Bodenheim/Mainz

Mainz, 1982



Dekan: Prof. Dr. G. Herrmann

1. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Dräger

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Gattow

Tag der mündlichen Prüfung: 27.09.1982

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Professor Dr. M. Dräger in der Zeit von Februar 1979 bis März 1982 im Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Herrn Prof. Dr. M. Dräger gilt mein besonderer Dank für zahlreiche Anregungen sowie der intensiven Betreuung der durchgeführten Untersuchungen.

Dem Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie danke ich für die zur Verfügung gestellten Mittel und seinen Angestellten und Mitarbeitern für ihre Unterstützung.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	Prinzipielle Aspekte über organosubstituierte Aliphaten auf Germaniumbasis.....	1
1.1	Einleitung.....	1
1.2	Darstellungsmethoden für acyclische Polygermane.....	2
1.2.1	Die Grignard-Synthese und verwandte Reaktionen.....	3
1.2.2	Die Hydrogermolyse-Reaktion.....	4
1.2.3	Insertion von Germylenen in Ge-X-Bindungen.....	4
1.2.4	Kopplungsreaktionen unter Beteiligung von Halogengermanen und Metallen der 1. und 2.Hauptgruppe.....	5
1.2.4.1	Synthesen vom Wurtz-Typ.....	5
1.2.4.2	Umsetzung von Germylalkalimetall-Derivaten mit Halogengermanen.....	6
1.3	Derivatisierungsreaktionen von Polygermanen.....	6
1.3.1	Desalkylierungsreaktionen mit GeCl_4 und SnCl_4	7
1.3.2	Substitutionsreaktionen unter Verwendung starker Säuren.....	7
1.3.3	Austausch funktioneller Substituenten.....	7
1.4	Stabilität der Ge-M-Bindung.....	8
1.4.1	Chemische und thermische Beständigkeit.....	8
1.4.2	Spaltungsreaktionen von Polygermanen.....	9
1.5	Strukturuntersuchungen im Bereich der acyclischen Polygermane.....	9
1.6	Übersicht über die bekannten höheren Polygermane...	10
2.	Problemstellung der vorliegenden Arbeit.....	15
3.	Diskussion der präparativen Experimente.....	16
3.1	Untersuchungen zur Darstellung halogenierter Phenylpolygermane als Ausgangsprodukte.....	16
3.1.1	Versuche bezüglich der Synthese von $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{Cl}$...	16
3.1.1.1	Darstellungsversuche über das Mono(trihaloacetat)-Derivat von Ge_2Ph_6	16
3.1.1.2	Reaktionen von Ge_2Ph_6 mit HCl/AlCl_3 als Halogenierungsmittel.....	18

3.1.1.3	Reaktionsverhalten reaktiver Tetrahalogenide MCl_4 gegenüber Ge_2Ph_6 ($M=Ge, Sn, Ti$).....	19
3.1.1.4	Äquimolare Umsetzung von Ph_3GeLi mit Ph_2GeCl_2	20
3.1.2	Optimierung der Synthese von $ClPh_2GePh_2Cl$	21
3.1.3	Darstellung von Chlor-tris(triphenylgermyl)german $(Ph_3Ge)_3GeCl$	23
3.2	Darstellung von Perorganopolygermanen mit Hilfe verschiedener Synthesetechniken.....	23
3.2.1	Kopplungsreaktionen von Ph_3MLi -Derivaten mit Halo- geniden der 4.Hauptgruppe ($M=C, Si, Ge, Sn, Pb$).....	23
3.2.1.1	Erläuterungen bezüglich Darstellung und Reaktions- verhalten der Ph_3MLi -Reaktanten.....	24
3.2.1.2	Synthese der Polygermane vom Propan-Typ $Ph_3GeMPh_2GePh_3$	26
3.2.1.3	Darstellung der n-Butan-analogen Polygermane $Ph_3MGePh_2GePh_2MPh_3$	28
3.2.1.4	Synthese der Polygermane mit Isobutangerüst $(Ph_3Ge)_3MR$ ($R=Me, Ph$).....	31
3.2.2	Versuche zur Darstellung von Polygermanen durch in situ-Reaktionen mit Mg oder Li	33
3.2.3	Polygermane als Nebenprodukte der Grignard-Reaktion von $PhMgBr$ mit $GeCl_4$	35
3.3	Experimenteller Teil.....	36
3.3.1	Darstellung der Grundchemikalien.....	36
3.3.2	Versuchsvorschriften bezüglich Kap.3.1.....	37
3.3.2.1	Erläuterung der Umsetzungsbedingungen.....	37
3.3.2.2	Versuche zur Monosubstitution von Ge_2Ph_6 mit Trihaloessigsäure.....	37
3.3.2.3	Versuche zur Halogenierung von Ge_2Ph_6 mit $HCl/$ $AlCl_3$	38
3.3.2.4	Komproportionierungsversuche mit MCl_4 und Ge_2Ph_6 ...	39
3.3.2.5	Darstellung funktionell substituierter Phenyl- polygermane.....	40
3.3.3	Synthesevorschriften bezüglich Kap.3.2.....	42
3.3.3.1	Erläuterung der angewandten Arbeitstechniken.....	42
3.3.3.2	Darstellung der Ph_3MLi -Agenzien.....	42
3.3.3.3	Versuche zur Synthese von Propanen des Typs $Ph_3GeMPh_2GePh_3$	43

3.3.3.4	Darstellungsversuche für Polygermane mit n-Butan- struktur $\text{Ph}_3\text{MGePh}_2\text{GePh}_2\text{MPh}_3$	46
3.3.3.5	Synthesen im Bereich der Isobutan-analogen Poly- germane $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MR}$	49
3.3.3.6	In situ-Reaktionen mit Mg bzw. Li.....	55
3.3.3.7	Isolierung von Polygermanen als Nebenprodukte der Grignardsynthese von GePh_4	56
3.3.4	Züchtung von Einkristallen der phenylierten Polygermane.....	57
3.3.5	Analytische Hilfsmittel.....	58
3.3.6	Übersicht über die synthetisierten Germanium- Aliphaten.....	58
4.	Analyse der Molekül- und Kristallstrukturen.....	60
4.1	Kristalldaten der untersuchten Polygermane.....	60
4.2	Diskussion der Molekül- und Kristallstrukturen....	62
4.2.1	Octaphenyltrigerman.....	62
4.2.1.1	Molekülstruktur von Octaphenyltrigerman.....	63
4.2.1.2	Kristallstruktur von Octaphenyltrigerman.....	67
4.2.2	Decaphenyltetragerman Dibenzol.....	68
4.2.2.1	Molekülstruktur von Decaphenyltetragerman in $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}\times 2\text{PhH}$	69
4.2.2.2	Kristallstruktur von Decaphenyltetragerman Dibenzol.....	72
4.2.3	Decaphenyl-1,4-diplumba-2,3-digermabutan.....	73
4.2.3.1	Molekülstruktur von Decaphenyl-1,4-diplumba- 2,3-digermabutan.....	74
4.2.3.2	Kristallstruktur von Decaphenyl-1,4-diplumba- 2,3-digermabutan.....	77
4.2.4	Methyl-tris(triphenylgermyl)silan Monoschwefel- kohlenstoff.....	78
4.2.4.1	Molekülstruktur von Methyl-tris(triphenylgermyl)si- lan in $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMexCS}_2$	80
4.2.4.2	Kristallstruktur von Methyl-tris(triphenylgermyl)- silan Monoschwefelkohlenstoff.....	84
4.2.5	Phenyl-tris(triphenylgermyl)stannan.....	85
4.2.5.1	Molekülstruktur von Phenyl-tris(triphenylgermyl) stannan.....	87

4.2.5.2	Kristallstruktur von Phenyl-tris(triphenylgermyl)stannan.....	90
4.3	Strukturgemeinsamkeiten der acyclischen phenylierten Polygermane.....	92
4.3.1	Vergleich der Molekülstrukturdaten.....	92
4.3.2	Vergleich der Packungsverhältnisse im Kristallgitter.....	94
4.4	Gang der Röntgenstrukturanalysen.....	95
4.4.1	Messung und Reduktion der Intensitätswerte.....	95
4.4.2	Lösung und Verfeinerung der Strukturen.....	97
5.	Thermoanalytische Untersuchungen.....	99
5.1	Thermogravimetrie.....	99
5.2	Untersuchung plastisch-kristalliner Hochtemperaturmodifikationen von phenylierten Polygermanen...	100
5.2.1	Optische Untersuchungen.....	101
5.2.2	DSC-Messungen.....	101
5.2.3	Temperaturabhängige Pulveraufnahmen.....	102
5.3	Experimenteller Teil.....	102
6.	Spektroskopische Analyse.....	104
6.1	Massenspektren.....	104
6.1.1	Gemeinsamkeiten und Besonderheiten im Fragmentierungsverhalten der phenylierten Polygermane....	105
6.1.1.1	Massenspektren der perphenylierten Propane.....	106
6.1.1.2	Massenspektren der perphenylierten n-Butane.....	107
6.1.1.3	Massenspektren der Isobutane (Ph_3Ge) ₃ MMe.....	108
6.1.1.4	Massenspektren der perphenylierten Isobutane.....	110
6.2	^{13}C -NMR-Spektren.....	111
6.2.1	^{13}C -NMR-Daten der Germanium-Homoketten.....	112
6.2.2	Chemische Verschiebungen der heterogebundenen Polygermane.....	113
6.2.3	NMR-Spektren der funktionell substituierten Germanium-Oligomere.....	118
6.3	Schwingungsspektren.....	120
6.3.1	Phenylgruppenschwingungen ohne wesentliche Substituentenbeteiligung.....	122

6.3.2	Substituentenabhängige Phenylgruppen- schwingungen.....	124
6.3.3	Zuordnung von molekülspezifischen Schwingungen...	128
6.3.3.1	Charakteristische Gruppenfrequenzen der Methyl- und Chlorderivate.....	128
6.3.3.2	Erwartungsbereiche der gekoppelten Ge-Ge- und Ge-M-Gerütschwingungen.....	129
6.4	Experimentelle Details.....	131
7.	Zusammenfassung.....	133
8.	Literaturverzeichnis.....	134

1. Prinzipielle Aspekte Über organosubstituierte Aliphaten auf Germaniumbasis

1.1 Einleitung

Im Jahre 1925 gelang MORGAN und DREW¹⁾ mit der Darstellung von Hexaphenyldigerman die Erstsynthese eines organisch substituierten Polygermans. In der Folgezeit nahm die Germaniumketten-Chemie einen beträchtlichen Aufschwung, so daß bis zum heutigen Tag nicht weniger als 260 offenkettige Polygermane, sowie 40 Verbindungen der chemisch eng verwandten Si-, Sn- und Pb-verbrückten Spezies (Kettensequenz Ge-M-Ge) beschrieben wurden. Die Digermene stellen dabei mit ca. 180 Vertretern den Hauptanteil innerhalb dieser Substanzklasse, während die Anzahl der höheren Germanium-Aliphaten mit zunehmender Kettenlänge stark abfällt (s. Abb. 1).

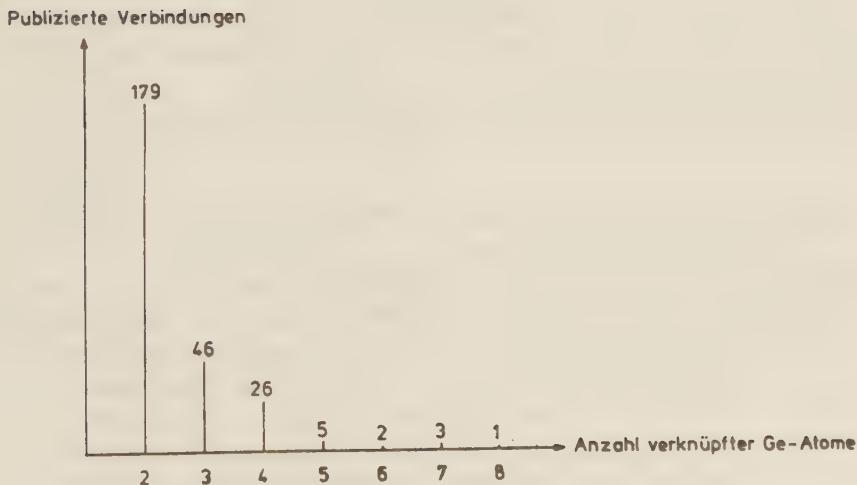


Abbildung 1: Zahlenmäßige Verteilung der bekannten Polygermane

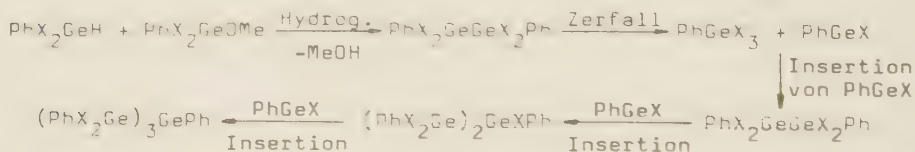
Die höheren Polygermane, zu denen auch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Kettenmoleküle gehören, sind in Kap.1.6 (Tab.1) samt ihren verbrückten Analoga tabellarisch erfaßt. In mehreren Übersichtsartikeln²⁾⁻⁵⁾ ist die Entwicklung der Polygerman-Chemie bis zum Jahre 1968 ausführlich dargestellt worden. Eine weitere zusammenfassende Arbeit mit Auszügen aus der vorliegenden Dissertation befindet sich im Druck.⁶⁾

1.2 Darstellungsmethoden für acyclische Polygermane

In den folgenden Kapiteln sollen die wichtigsten Darstellungsvarianten zur Knüpfung der Ge-Ge-Bindung erörtert werden, wobei zu bemerken ist, daß es sich bei den einzelnen Synthesemethoden nicht um scharf von einander abgegrenzte Reaktionstypen handelt. So kann man beispielsweise Grignard- und Wurtz-analoger Synthese (Kap.1.2.1 und 1.2.4.1) sowie den Kopplungsreaktionen mit Germanid-Derivaten (Kap.1.2.4.2) das gleiche Reaktionsprinzip zugrunde legen:



Ferner sind Hydrogermylyse (Kap.1.2.2) und Germylen-Insertion (Kap.1.2.3) dadurch miteinander verknüpft, daß der Einschub von Germylenen GeR_2 als Nebenreaktion der Hydrogermylyse auftritt.⁷⁾



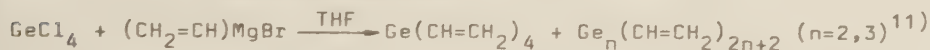
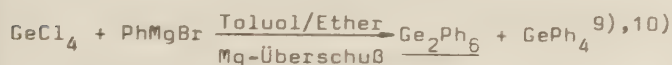
Da sich die genannten Syntheseverfahren jedoch wesentlich in der Wahl der Ausgangsprodukte und der Eignung für die Darstellung bestimmter Polygermanspezies[§] unterscheiden, haben sie sich als eigenständige Methoden eingebürgert und werden daher getrennt behandelt. Verbrückte Polygermane vom Typ $\text{Ge-M-Ge(M:Si,Sn,Pb)}$ lassen sich auf die gleiche Weise wie die Germanium-Homoketten gewinnen, so daß auf eine gesonderte diesbezügliche Diskussion verzichtet wird.

§: z.B. lineare und verzweigte, symmetrische und unsymmetrische Polygermane

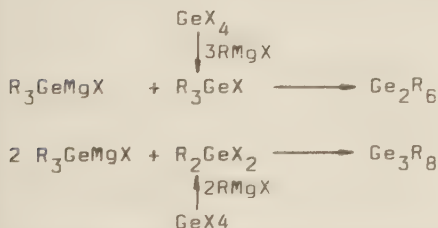
1.2.1 Die Grignard-Synthese und verwandte Reaktionen

Polygermane der Zusammensetzung $\text{Ge}_n\text{R}_{2n+2}$ ($n \geq 2$) entstehen bei der Grignardreaktion von RMgX mit Germaniumtetrahalogeniden in wechselnder Ausbeute neben dem korrespondierenden Monogerman GeR_4 . Das Produktverhältnis Monogerman/Polygermane scheint entscheidend durch Reaktionsparameter wie Temperatur, Lösungsmittel und eingesetzter Menge an Magnesium kontrolliert zu sein.^{8),9)}

Beispiele (Hauptprodukte sind unterstrichen):



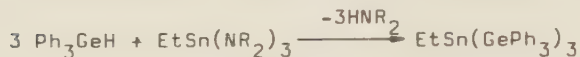
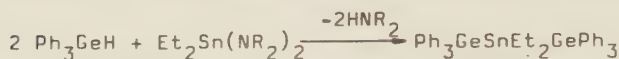
Die Bildung der Polygermane läßt sich über die von mehreren Autoren^{8),9),12),13)} als Intermediate der Grignardreaktion postulierten Germalum-magnesiumhalogenide R_3GeMgX erklären, wobei Koppelungsreaktionen im Sinne des nachfolgenden Reaktionsschemas denkbar sind.



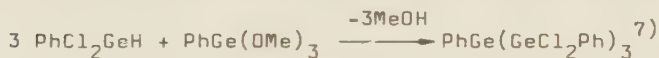
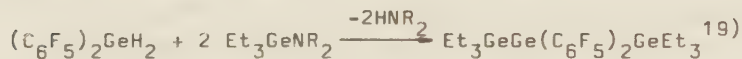
In entsprechender Weise erhält man bei der Umsetzung von Trialkylaluminium AlR_3 mit Germaniumdi- und tetrahalogeniden Gemische aus den entsprechenden Monogermanen und ihren linearen und verzweigten Kettenhomologen^{14),15)}. In Analogie zur Grignardreaktion dürfte die Kettenbildung auf Germalaluminium-Intermediate zurückzuführen sein.

1.2.2 Die Hydrogermolyse-Reaktion

Unter Hydrogermolyse versteht man die Spaltung einer M-X-Bindung (M: z.B. Ge, Sn, Pb; X: Heteroatom mit freiem Elektronenpaar) durch Germaniumhydride unter gleichzeitiger Ge-M-Verknüpfung. Letztere Methode hat sich bei der Darstellung von Germylplumbanen (M=Pb)¹⁶⁾ und insbesondere Germylstannanen (M=Sn)¹⁷⁾ bewährt.

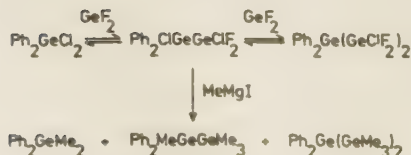
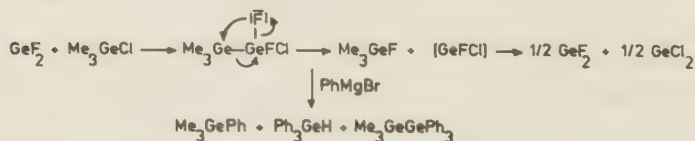


Die Synthese von Germaniumhomoketten (M=Ge) mittels Hydrogermolyse gelingt dagegen lediglich in Ausnahmefällen. Als Grund für die abweichende Reaktivität der Ge-X-Derivate werden ausgeprägte (p→d)π-Wechselwirkungen zwischen Ge- und Heteroatom vermutet.^{17), 18)} Mit Hilfe von stark elektrophil wirksamen Hydridogermanen kann jedoch eine Kopplungsreaktion zum Polygerman erzwungen werden.



1.2.3 Insertion von Germylenen in Ge-X-Bindungen

Der Einschub von carbenanalogen Germylenen wie $\text{PhGeCl}^{20)}$ und $\text{GeF}_2^{21), 22)}$ in polare Ge-X-Bindungen (X: z.B. Halogen, OR, NR, SR) wurde durch RIVIERE et al.²⁰⁾⁻²²⁾ als Synthesevariante für Germaniumketten eingeführt.

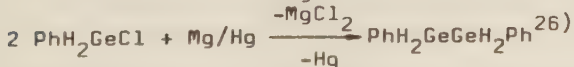
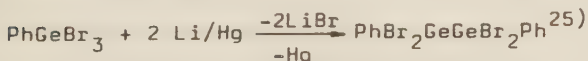
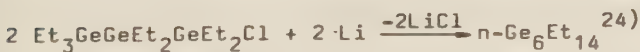
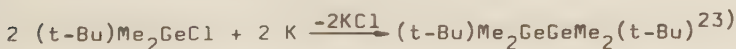


Die gebildeten Primärprodukte sind meist nur in Form ihrer alkylierten oder arylierten Derivate faßbar, da sie sich rasch im Sinne einer α -Eliminierung zersetzen (s. Reaktionsschema). Wie obigen Reaktionsgleichungen zu entnehmen ist, stellt die Insertionsmethode keine selektive Reaktion dar, sondern liefert ein Gemisch aus Monogermanen und Polygermanen unterschiedlicher Kettenlänge. Da zudem der Anteil der Monogermane i.a. den der höhermolekularen Spezies bei weitem überwiegt, kommt der Germylen-Insertion nur begrenzte präparative Bedeutung zu.

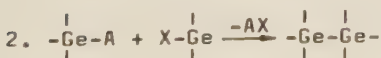
1.2.4 Kopplungsreaktionen unter Beteiligung von Halogengermanen und Metallen der 1. und 2. Hauptgruppe

1.2.4.1 Synthesen vom Wurtz-Typ

Die der klassischen Wurtz-Synthese verwandte Reaktion von Halogengermanen mit Alkalimetallen bzw. Mg stellt eine geeignete Methode zur Darstellung symmetrisch substituierter Germaniumketten dar. Verwendet man an Stelle der reinen Metalle die weniger reaktiven Amalgame, so lassen sich Hydridohalo- und sogar Polyhalomonogermane selektiv zum entsprechenden funktionellen Polygermanderivat umsetzen, ohne daß die Ge-H- oder mehrere Ge-Halogen-Bindungen angegriffen werden.



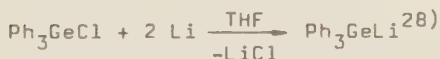
Entsprechend den Ausführungen zur Grignard-Synthese kann man bei der Wurtz-analogen Umsetzung die Bildung von Germylalkalimetall-Verbindungen als Primärschritt der Kopplungsreaktion annehmen.



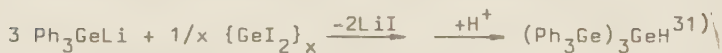
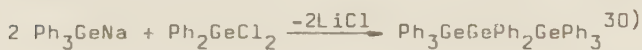
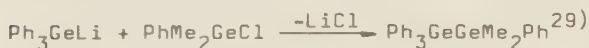
1.2.4.2 Umsetzung von Germylalkalimetall-Derivaten mit Halogengermanen

Als universell anwendbare Synthesemethode für Polygermane, insbesondere der unsymmetrisch substituierten und verzweigt-kettigen Vertreter, erweist sich die Kopplungsreaktion von Halogengermanen mit Germaniden des Typs R_3GeA (A : Alkalimetall). Letztere Derivate sind z.B. über die Umsetzung von Alkalimetallen mit Digermanen bzw. Halomonogermanen zugänglich.

Beispiele für Germanid-Synthesen:

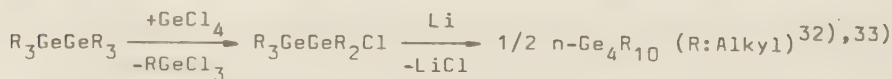


Beispiele für Kopplungsreaktionen mit R_3GeA :



1.3 Derivatisierungsreaktionen von Polygermanen

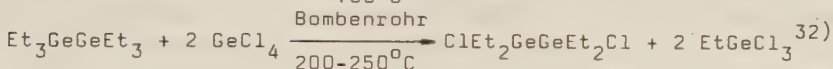
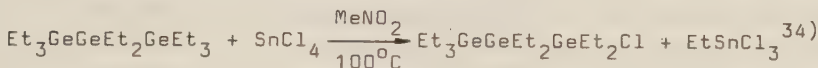
Die Darstellung funktioneller Derivate ist im Bereich der Polygerman-Chemie von besonderem Interesse, da diese Verbindungen als Ausgangsprodukte für die Synthese höhermolekularer Germaniumketten fungieren können, wie das folgende Beispiel zeigt:



$\S$: Dimethoxyethan

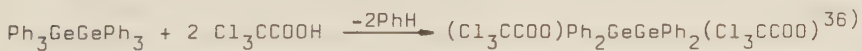
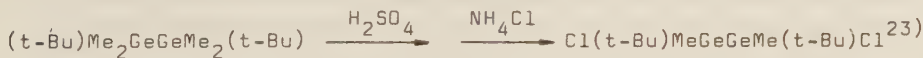
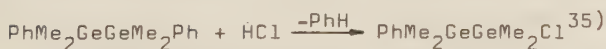
1.3.1 Desalkylierungsreaktionen mit GeCl_4 und SnCl_4

Eine selektive Halogenierung peralkylierter Polygermane wird durch Komproportionierung mit MCl_4 (M:Ge,Sn) ermöglicht. Stark polare Solvenzien wie Nitromethan begünstigen die Reaktion außerordentlich, während sie bei lösungsmittelfreiem Arbeiten nur unter drastischen Bedingungen abläuft.



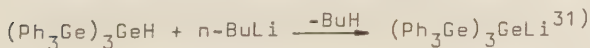
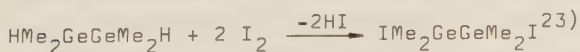
1.3.2 Substitutionsreaktionen unter Verwendung starker Säuren

Sowohl alkylierte als auch arylierte Kettengermane können mit Hilfe von starken anorganischen und organischen Säuren substituiert werden, ohne daß die Ge-Ge-Bindung in größerem Umfange angegriffen wird. Gemischt aryl-/alkylsubstituierte Polygermane werden in selektiver Weise desaryliert.



1.3.3 Austausch funktioneller Substituenten

Der Austausch funktioneller Gruppen bietet sich insbesondere im Bereich der phenylierten Polygermane als Alternativmethode zur Darstellung der entsprechenden halogenierten und alkalimetallierten Derivate an. Als geeignete Ausgangsprodukte sind dabei die präparativ gut zugänglichen Hydride von zentraler Bedeutung.



1.4 Stabilität der Ge-M-Bindung

1.4.1 Chemische und thermische Beständigkeit

Peralkylierte bzw. -arylierte Germaniumhomoketten und deren Lösungen verhalten sich i.a. inert bezüglich äußerer Einflüsse wie Sauerstoff, Feuchtigkeit und Tageslicht. Darüber hinaus zeigen sie eine bemerkenswerte Beständigkeit gegenüber einer Vielzahl von Reagenzien. So reagiert beispielsweise Hexaphenyldigerman weder mit O_2 (in benzolischer Lösung) noch mit I_2 (in $CHCl_3$ -Lösung)²⁷⁾ und wird selbst von Eisessig nicht angegriffen³⁷⁾. Eine vergleichbare chemische Stabilität weisen Kettenverbindungen mit Ge-Si-Bindung auf, während Germylzinn-, sowie im verstärkten Maße Germylblei-Derivate reaktionsfreudige Substanzen darstellen. Als Beispiele seien $Ph_3GeSiPh_3$, $Ph_3GeSnPh_3$ und $Ph_3GePbPh_3$ erwähnt, von denen die erstere Substanz die gleiche Reaktionsträgheit wie die Ge-Homokette besitzt^{37),38)}, die beiden letztgenannten Zweierketten jedoch durch I_2 gespalten werden^{16),39)}. Im Falle der Zinnverbindung ist ferner die oxidative Zersetzung in siedender xylolischer Lösung bekannt³⁹⁾. Generell scheinen sich Lösungen der Sn- und Pb- haltigen Germaniumketten, insbesondere bei Lichtzutritt, an der Luft zu oxidieren (s. Kap. 3.3.3.1).

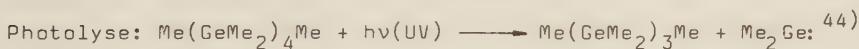
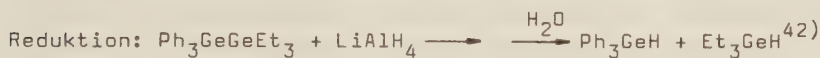
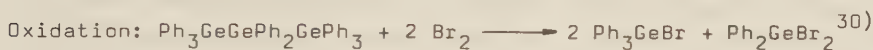
Der chemischen Stabilitätsabfolge der Ge-M-Verbindungen korrespondiert eine tendenziell gleichverlaufende Reihenfolge der thermischen Beständigkeit. Peralkylierte Polygermane können bei hohen Temperaturen destilliert werden, wie die Beispiele Octabutyltrigerman⁴⁰⁾ und Hexaäthyldigerman⁴¹⁾ mit Siedetemperaturen von $194-199^\circ/0.04$ Torr bzw. $265^\circ/758$ Torr zeigen. Achtstündiges Erhitzen der perethylierten Kettenhomologen $Et(GeEt_2)_nEt$ ($n=2-6$) auf $250^\circ C$ führte nur im Falle von Penta- und Hexagerman zu geringen Zersetzungsverlusten^{5),24)}. Die als kristalline Festkörper vorliegenden arylierten Germanium-Oligomere schmelzen in der Regel unzersetzt, so das Hexaphenyldigerman bei $352^\circ C$ ⁹⁾. Die gleiche thermische Stabilität kommt den Kettenmolekülen mit Ge-Si-Bindung zu, während die Hitzebeständigkeit der Ge-Sn- und besonders der Ge-Pb-Derivate deutlich geringer ist. Beispielsweise schmilzt $Ph_3GeSiPh_3$ reversibel bei $357-359^\circ C$ ³⁸⁾, zersetzt sich $Ph_3GeSnPh_3$

oberhalb der Schmelztemperatur von $284-286^{\circ}\text{C}$ ³⁹⁾ und schmilzt $\text{Ph}_3\text{GePbPh}_3$ bei 227°C ¹⁶⁾ unter Zersetzung.

Die Stabilität der Ge-M-Bindung nimmt mithin in der Reihenfolge $\text{Ge-Si} \approx \text{Ge-Ge} > \text{Ge-Sn} \geq \text{Ge-Pb}$ ab.

1.4.2 Spaltungsreaktionen von Polygermanen

Zur Spaltung der Ge-Ge-Bindung in Organopolygermanen sind starke Oxidations- und Reduktionsmittel, sowie energiereiche Strahlung befähigt. Die folgenden Beispiele stehen stellvertretend für eine Vielzahl ähnlicher Umsetzungen



1.5 Strukturuntersuchungen im Bereich der acyclischen Polygermane

Germaniumanaloge Aliphaten mit Organosubstituenten sind nur in wenigen Fällen strukturanalytisch untersucht worden. Vollständige röntgenkristallographische Datensätze liegen bisher lediglich von folgenden 3 Verbindungen vor: Hexaphenyldigerman (2 Modifikationen: Ge_2Ph_6 -triklin und $\text{Ge}_2\text{Ph}_6 \times 2$ Benzol-rhomboedrisch)^{45),46)}, 2,2-Dimethylhexaphenyltrigerman⁴⁷⁾ und 1,4-Diodoctaphenyltetragerman⁴⁸⁾. Die beiden Digermanmodifikationen besitzen angenäherte, die Tetragermanmolekel exakte C_i -Symmetrie, während das mittlere Ge-Atom der Dreierkette auf einer 2-zähligen Drehachse liegt und die Trigermanstruktur folglich durch die Punktgruppe C_2 beschreibbar ist. Als strukturelle Gemeinsamkeit ist die erwartungsgemäß gestaffelte Kettenkonformation zu nennen, die sich bei Di- und Tetragerman im näherungsweise bzw. streng C_i -symmetrischen Aufbau äußert. Die einzelnen Phenylgermyleinheiten der 3 Kettengermane weisen jeweils einsinnige Verdrillungsrichtung der Phenylringe in Bezug auf die Ge-Ge-Bindungsachse

auf und entsprechen damit dem MISLOW'schen Konzept^{49),50)} der Molekülpropeller. Die Ge-Ge-Ge-Bindungswinkel der beiden höheren Polygermane weichen mit 114.2° (Tetragerman) bzw. 120.3° (Trigerman) deutlich von der Tetraedergeometrie (109.5°) ab und sind im Sinne einer sterischen Entflechtung der 1,3-benachbarten Phenylgermylpropeller zu verstehen. Für die untersuchten Germaniumketten ergeben sich vergleichbare Ge-Ge-Bindungsabstände mit Werten zwischen 243 pm (Trigerman) und 246 pm (Tetragerman, Mittelwert).

Die Kristallstrukturen der genannten Kettenverbindungen sind durch eine hohe Packungsdichte der rotationselliptischen Moleküle gekennzeichnet, wobei Trigerman, Tetragerman und triklin kristallisiertes Digerman die einer innenzentrierten Kugelpackung entsprechende Koordinationszahl 14 erreichen. Im Falle der rhomboedrischen Digermanmodifikation ($\text{Ge}_2\text{Ph}_6 \times 2 \text{ PhH}$) ergibt sich als packungsmäßige Besonderheit ein sandwichartiger side-on-Einschluß der Digermanmolekel zwischen jeweils 2 Benzolmolekülen.

1.6 Übersicht über die bekannten höheren acyclischen Polygermane

Tab.1 enthält die bis Ende 1981 beschriebenen organisch substituierten acyclischen Germanium-Oligomere unter Einschluß der Si-, Sn- und Pb- verbrückten Vertreter. Berücksichtigt sind alle in Substanz isolierten und zumindest bezüglich der Summenformel eindeutig charakterisierten Polygermane, sowie die als instabile Zwischenprodukte erhaltenen Kettenverbindungen, soweit sie spektroskopisch oder über geeignete Nachweisreaktionen verifiziert wurden.

Tabelle 1: Übersicht über die bisher bekannten höheren Polygermane

Summenformel	Strukturformel	Kp/°C, Torr	Fp/°C	n_D^{20}	Literatur
Trigermene					
$C_1H_{10}Ge_3$	$MeH_2GeGeH_2GeH_3$				51)
$C_1H_{10}Ge_3$	$H_3GeGeMe(H)GeH_3$				51)
$C_2H_{12}Ge_3$	$EtH_2GeGeH_2GeH_3$				52)
$C_2H_{12}Ge_3$	$H_3GeGeEt(H)GeH_3$				52)
$C_6H_{18}Ge_3Cl_{12}$	$ClMe_2GeGeMe_2GeMe_2Cl$	78-79°, 1			35)
$C_7H_{22}Ge_3$	$Me_3GeGeMe_2GeMe_2H$				53)
$C_8H_{24}Ge_3$	$Me_3GeGeMe_2GeMe_3$	43-45°, 0.05		1.4940	14), 54), 55)
$C_8H_{26}Ge_3$	$Me_3GeGeMe(Et)GeMe_3$				55)
$C_8H_{26}Ge_3$	$Me_3GeGeMe_2GeMe_2Et$				55)
$C_{12}H_{10}Ge_3Cl_2F_4$	$F_2Cl_1GeGePh_2GeClF_2$				21), 22)
$C_{12}H_{28}Ge_3Cl_4$	$(i-Pr)_4Ge_3Cl_4$	95°, 0.02			56)
$C_{12}H_{30}Ge_3Cl_2$	$ClEt_2GeGeEt_2GeEt_2Cl$			1.5468	34)
$C_{12}H_{31}Ge_3Cl$	$Et_3GeGeMe_2GeEt_2Cl$				34)
$C_{12}H_{32}Ge_3$	$HtEt_2GeGeEt_2GeEt_2H$	152°, 10		1.5290	29)
$C_{13}H_{26}Ge_3$	$Me_3GeGeMe(Ph)GeMe_3$				21)
$C_{13}H_{33}Ge_3Cl$	$Et_3GeGeMe(Cl)GeEt_3$				34)
$C_{14}H_{35}Ge_3Cl$	$Et_3GeGeEt_2GeEt_2Cl$	62-64°, 0.0005		1.5410	34), 57)
$C_{14}H_{36}Ge_3$	$Et_3GeGeMe_2GeEt_3$	175-176°, 18		1.5256	33), 58)
$C_{15}H_{35}Ge_3Cl_3$	$(i-Pr)_5Ge_3Cl_3$		>230		56)
$C_{16}H_{24}Ge_3$	$Vi_3GeGeVi_2GeVi_3^5$	85-95°, 0.005			11)
$C_{16}H_{40}Ge_3$	$Et_3GeGeEt_2GeEt_3$	133-137°, 0.05		1.5321	14), 33)
		152-156°, 0.08		1.5350	8), 40)
$C_{18}H_{15}Ge_3Cl_3$	$PhCl_2GeGePh(Cl)Ge:(Ph)$ (Pyridin-Komplex)				59)
$C_{18}H_{15}Ge_3Cl_5$	$PhCl_2GeGePh(Cl)GeCl_2Ph$		120-124°		26), 60)
$C_{18}H_{20}Ge_3$	$PhH_2GeGePh(H)GeH_2Ph$	155-160°, 0.03			26)
$C_{18}H_{28}Ge_3$	$PhMe_2GeGeMe_2GeMe_2Ph$	170°, 3.5		1.5861	35)
$C_{18}H_{28}Ge_3$	$Me_3GeGePh_2GeMe_3$				21)
$C_{18}H_{44}Ge_3$	Et_7Ge_3Bu				15)
$C_{20}H_{48}Ge_3$	$Et_7Ge_3(C_6H_{13})$				15)
$C_{23}H_{30}Ge_3$	$PhMe_2GeGePh(Me)GeMe_2Ph$	135°, 0.02		1.6102	7), 20), 61)
$C_{23}H_{30}Ge_3O_5$	$Ph(OMe)_2GeGePh(OMe)-$ $Ge(OMe)_2Ph$				60), 62)
$C_{24}H_{30}Ge_3F_{10}$	$Et_3GeGe(C_6F_5)_2GeEt_3$	164-166°, 1.5	41-44°		19)
$C_{24}H_{56}Ge_3$	$Pr_3GeGePr_2GePr_3$	138-142°, 0.01		1.5102	40)

Fortsetzung von Tabelle 1

Summenformel	Strukturformel	Kp/°C, Torr	Fp/°C	n_D^{20}	Literatur
$C_{28}H_{40}Ge_3$	$PhEt_2GeGePh(Et)GeEt_2Ph$	180°, 0.04			7), 20)
$C_{28}H_{63}Ge_3I$	$(i-Bu)_7Ge_3I$	135°, 0.01			15)
$C_{28}H_{70}Ge_6O$	$(Et_3GeGeEt_2GeEt_2)_2O$			1.5510	5)
$C_{32}H_{72}Ge_3$	$Bu_3GeGeBu_2GeBu_3$	194-199°, 0.04		1.5018	40)
$C_{32}H_{72}Ge_3$	$(i-Bu)_3GeGe(i-Bu)_2-$ $Ge(i-Bu)_3$		48-49°		14)
$C_{36}Ge_3F_{32}$	$(C_6F_5)_3GeGeF_2Ge(C_6F_5)_3$		174-176°		63)
$C_{36}H_{30}Ge_3Br$	$BrPh_2GeGePh_2GePh_2Br$		132°		64)
$C_{36}H_{32}Ge_3$	$HPh_2GeGePh_2GePh_2H$		95-96°		64)
$C_{38}H_{36}Ge_3$	$Ph_3GeGeMe_2GePh_3$		201-202°, 217-218°, 210°		35), 47), 65)
$C_{41}H_{42}Ge_3$	$Ph_3GeGeMe(Bu)GePh_3$		187-190°		31)
$C_{42}H_5Ge_3ClF_{30}$	$(C_6F_5)_3GeGePh(Cl)Ge(C_6F_5)_3$				63)
$C_{43}H_{38}Ge_3$	$Ph_3GeGePh(Me)GePh_3$		191°		65)
$C_{48}H_{10}Ge_3F_{30}$	$(C_6F_5)_3GeGePh_2Ge(C_6F_5)_3$		296-310°		63)
$C_{48}H_{40}Ge_3$	$Ph_3GeGePh_2GePh_3$		247-248°, 294-295°		30), 47)
Tetragermene					
$C_6H_5Ge_4Cl_3F_6$	$(F_2ClGe)_3GePh$				21)
$C_{10}H_{30}Ge_4$	$(Me_3Ge)_3GeMe$				15)
$C_{10}H_{30}Ge_4$	$n-Ge_4Me_{10}$	81-84°, 0.8		1.5161	15), 50)
$C_{11}H_{32}Ge_4$	$(Me_3Ge)_2GeMeGeMe_2Et$				15)
$C_{15}H_{32}Ge_4$	$(Me_3Ge)_3GePh$				21)
$C_{16}H_{42}Ge_4$	$HEt_2GeGeEt_2GeEt_2GeEt_2H$	210°, 10		1.5520	29)
$C_{19}H_{48}Ge_4$	$(Et_3Ge)_3GeMe$	144-145°, 0.02		1.5468	66)
$C_{20}H_{34}Ge_4$	$PhMe_2Ge(GeMe_2)_2GeMe_2Ph$	202-203°, 1.5		1.5960	35)
$C_{20}H_{50}Ge_4$	$n-Ge_4Et_{10}$			1.5561	24), 33), 58)
$C_{24}H_{20}Ge_4Br_6$	$(PhBr_2Ge)_3GePh$		140-145°		7)
$C_{24}H_{20}Ge_4Cl_6$	$(PhCl_2Ge)_3GePh$		124-126°		7), 20), 60)
$C_{24}H_{26}Ge_4$	$(PhH_2Ge)_3GePh$				7)
$C_{30}H_{38}Ge_4$	$PhMe_2Ge(Ge(Me)Ph)_2GeMe_2Ph$				61)
$C_{30}H_{38}Ge_4$	$(PhMe_2Ge)_3GePh$		128°		7), 20), 60)
$C_{30}H_{38}Ge_4O_6$	$\{Ph(OMe)_2Ge\}_3GePh$				62)
$C_{30}H_{38}Ge_4S_6$	$\{Ph(SMe)_2Ge\}_3GePh$				62)
$C_{36}H_{56}Ge_4N_6$	$\{Ph(NMe_2)_2Ge\}_3GePh$				62)
$C_{48}H_{40}Ge_4I_2$	$IPh_2Ge(GePh_2)_2GePh_2I$		210-212°, 215-217°		67), 68) 48)

Fortsetzung von Tabelle 1

Summenformel	Strukturformel	Kp/°C, Torr	Fp/°C	n_D^{20}	Literatur
$C_{48}H_{40}Ge_4Li_2$	$LiPh_2Ge(GePh_2)_2GePh_2Li$				67), 68)
$C_{48}H_{42}Ge_4$	$HPh_2Ge(GePh_2)_2GePh_2H$		147-149°		69)
$C_{48}H_{80}Ge_4P_6$	$\{Ph(PEt_2)_2Ge\}_3GePh$				62)
$C_{50}H_{45}Ge_4Li$	$(Ph_3Ge)_3GeLi$				31)
$C_{50}H_{46}Ge_4$	$MePh_2Ge(GePh_2)_2GePh_2Me$		189-191°		68)
$C_{50}H_{46}Ge_4$	$Ph_3Ge\{Ge(Me)Ph\}_2GePh_3$				65)
$C_{54}H_{46}Ge_4$	$(Ph_3Ge)_3GeH$		192-194°		31)
$C_{55}H_{48}Ge_4$	$(Ph_3Ge)_3GeMe$		194-196°		31)
$C_{60}H_{50}Ge_4$	$n-Ge_4Ph_{10}$		272-274°		67), 68)
Pentagermane und höhere Polygermane					
$C_{12}H_{36}Ge_5$	$(Me_3Ge)_2GeMeGeMe_2GeMe_3$				15)
$C_{12}H_{36}Ge_5$	$(Me_3Ge)_4Ge$				15)
$C_{13}H_{38}Ge_5$	$(Me_3Ge)_2GeEtGeMe_2GeMe_3$				15)
$C_{22}H_{40}Ge_5$	$PhMe_2Ge(GeMe_2)_3GeMe_2Ph$	161-162°, 0.1		1.6055	35)
$C_{24}H_{40}Ge_5$	$n-Ge_5Et_{12}$	155-160°, 0.0005		1.5748	15), 24), 58)
$C_{14}H_{42}Ge_6$	$(Me_3Ge)_2GeMe(GeMe_2)_2GeMe_3$				15)
$C_{28}H_{70}Ge_6$	$n-Ge_6Et_{14}$			1.5912	24), 58)
$C_{16}H_{46}Ge_7$	$n-Ge_7Me_{16}$			1.5356	54)
$C_{18}H_{54}Ge_8$	$(Me_3Ge)_3GeGe(GeMe_3)_3$				15)
	$R(GeR_2)_nR, n \leq 7$				
	$R=Et, Pr$				70)
Si-verbrückte Polygermane					
$C_4H_{12}Ge_3Si$	$(H_3Ge)_3SiMe$	154.6°			71)
$C_2H_{12}Ge_2Si$	$(H_3Ge)_2SiMe_2$	116.3°			71)
$C_6H_5Ge_3SiCl_3F_6$	$(F_2ClGe)_3SiPh$				21), 22)
$C_{12}H_{10}Ge_2SiCl_2F_4$	$(F_2ClGe)_2SiPh_2$				21), 22)
$C_{14}H_{35}Ge_2SiLi$	$Et(Et_3Ge)_2SiLi$				72)
$C_{14}H_{36}Ge_2Si$	$Et(Et_3Ge)_2SiH$	110-112°, 1		1.5159	72)
$C_{18}H_{45}Ge_2SiSb$	$Et(Et_3Ge)_2SiSbEt_2$	122-124°, 1			72)
$C_{18}H_{45}Ge_3SiBr$	$(Et_3Ge)_3SiBr$				72)
$C_{18}H_{46}Ge_3Si$	$(Et_3Ge)_3SiH$	160-161°, 1		1.5425	73), 74)
$C_{20}H_{50}Ge_2SiSn$	$Et(Et_3Ge)_2SiSnEt_3$	154°, 1		1.5590	72)
$C_{24}H_{40}Ge_2Si$	$(Et_3Ge)_2SiPh_2$	199-200°, 1.5		1.5853	73), 74)
$C_{28}H_{70}Ge_4Si_2$	$\{Et(Et_3Ge)_2Si\}_2$		168-169°		72)
$C_{28}H_{70}Ge_4Si_2Hg$	$\{Et(Et_3Ge)_2Si\}_2Hg$	215-216°, 0.2			72)
$C_{28}H_{70}Ge_4Si_2O$	$\{Et(Et_3Ge)_2Si\}_2O$	108-110°, 1		1.5060	72)

Fortsetzung von Tabelle 1

Summenformel	Strukturformel	Kp/ ^o , Torr	Fp/ ^o C	n _D ²⁰	Literatur
C ₃₆ H ₉₀ Ge ₆ Si ₂ Hg	((Et ₃ Ge) ₃ Si) ₂ Hg				72)
C ₄₆ H ₄₀ Ge ₂ Si	(Ph ₃ Ge) ₂ SiPh ₂		164-166 ^o		21)
C ₅₄ H ₄₅ Ge ₃ SiBr	(Ph ₃ Ge) ₃ SiBr		241.5-		75)
			242.5 ^o		
C ₅₄ H ₄₅ Ge ₃ SiCl	(Ph ₃ Ge) ₃ SiCl		230-231 ^o		75)
C ₅₄ H ₄₅ Ge ₃ SiLi	(Ph ₃ Ge) ₃ SiLi				75)
C ₅₄ H ₄₆ Ge ₃ Si	(Ph ₃ Ge) ₃ SiH		187.5-		75)
			188.5 ^o (α) [§]		
			170-171 ^o (β) [§]		
C ₅₄ H ₄₆ Ge ₃ SiO	(Ph ₃ Ge) ₃ SiOH		196.5-		75)
			197.5 ^o		
C ₅₄ H ₄₇ Ge ₃ SiN	(Ph ₃ Ge) ₃ SiNH ₂		206-206.5 ^o		75)
C ₅₆ H ₅₀ Ge ₃ Si	(Ph ₃ Ge) ₃ SiEt		283-284.5 ^o		75)
C ₆₀ H ₅₀ Ge ₃ Si	(Ph ₃ Ge) ₃ SiPh		216-217 ^o		21)
C ₇₂ H ₆₀ Ge ₃ SiSn	(Ph ₃ Ge) ₃ SiSnPh ₃		340-342 ^o		76), 77)
C ₇₂ H ₆₀ Ge ₄ Si ₂	(Ph ₃ Ge) ₂ Si=Si(GePh ₃) ₂ (?)				75)
Sn-verbrückte Polygermane					
C ₁₆ H ₄₀ Ge ₂ Sn	Et ₃ GeSnEt ₂ GeEt ₃				78), 79)
C ₃₆ H ₆₄ Ge ₂ Sn	Bu ₃ GeSnPh ₂ GeBu ₃			1.638 ₀	17), 80)
C ₃₈ H ₃₆ Ge ₂ SnO	Et(Ph ₃ Ge) ₂ SnOH		>260 ^o		17), 80)
C ₄₀ H ₄₀ Ge ₂ Sn	Ph ₃ GeSnEt ₂ GePh ₃		133-137 ^o		17), 80)
C ₄₂ H ₄₅ Ge ₂ SnN	Et(Ph ₃ Ge) ₂ SnNEt ₂				17), 80)
C ₄₅ H ₄₁ Ge ₂ SnNO	Et(Ph ₃ Ge) ₂ SnN(Ph)C(O)H				17), 80)
C ₅₆ H ₅₀ Ge ₃ Sn	(Ph ₃ Ge) ₃ SnEt		>330 ^o		17), 80)
C ₅₆ H ₆₀ Ge ₃ Sn ₂	(Ph ₃ GeSnEt ₂) ₂ GePh ₂				17), 80)
C ₇₂ H ₆₀ Ge ₄ Sn	(Ph ₃ Ge) ₄ Sn(?)				81)
C ₈₃ H ₈₀ Ge ₄ Sn ₃	{Et(Ph ₃ Ge) ₂ Sn} ₂ SnPh ₂		175 ^o		17), 80)
C ₁₀₀ H ₉₀ Ge ₄ Sn ₄	{Et(Ph ₃ Ge) ₂ SnSnPh ₂ } ₂				17), 80)
Pb-verbrückte Polygermane					
C ₇₂ H ₆₀ Ge ₄ Pb	(Ph ₃ Ge) ₄ Pb(?)				81)

§=α,β-Modifikation

2. Problemstellung der vorliegenden Arbeit

Die Mehrzahl der bisherigen Arbeiten über hochphenylierte Polygermane beschränken sich entweder ausschließlich auf homogen gebundene Germaniumketten oder aber behandeln lediglich eine M-spezifische Verbindungsreihe von Ge-Oligomeren mit Ge-M-Heterobindung.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation soll ein zusammenfassender Überblick über Ge-Homo- und Heteroaliphaten vom Propan-, n- und Isobutantyp vermittelt werden, wobei das Heteroatom allgemein ein Element der 4. Hauptgruppe darstellt. Schwerpunktmäßig wird dabei auf Synthese und Strukturaspekte der acyclischen Polygermane eingegangen.

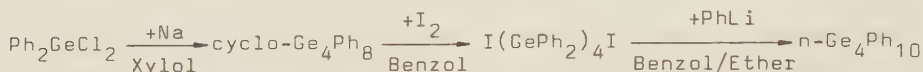
Im Bereich der präparativen Chemie soll das Hauptgewicht auf der Untersuchung von Umsetzungen der Ph_3MLi -Derivate mit Halogeniden der 4. Hauptgruppe zur Ge-M-Verknüpfung liegen. In diesem Zusammenhang ist die Darstellung von halogenierten Polygermanen als kopplungsfähige Ausgangsprodukte von besonderem Interesse.

Zur strukturellen Charakterisierung der synthetisierten Kettenverbindungen werden neben Massenspektrometrie, Schwingungs- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie vor allem röntgenographische Einkristallmessungen herangezogen. Die Röntgenstrukturanalyse gestattet dabei einen Einblick in die bisher noch kaum (Homoketten) bzw. noch nicht (Ge-M-Derivate) untersuchten Bauprinzipien der Phenylpolygermane. Schließlich soll das Phasenverhalten der Germanium-analogen Aliphaten bei hohen Temperaturen thermoanalytisch verfolgt werden.

3. Diskussion der präparativen Experimente

3.1 Untersuchungen zur Darstellung halogenierter Phenylpolygermane als Ausgangsprodukte

Nach NEUMANN und KÜHLEIN⁶⁸⁾ erhält man Decaphenyltetragerman entsprechend dem nachfolgenden Reaktionsschema:



Bei mehreren Versuchen obige Synthese zu reproduzieren, wurden im letzten Reaktionsschritt, der Phenylierung von 1,4-Diiodoctaphenyltetragerman mit Phenyllithium, nur Tetraphenylgerman, Hexaphenyldigerman und Dodecaphenylcyclohexagerman als Reaktionsprodukte erhalten⁴⁷⁾. Für die Darstellung des perphenylierten Tetragermans bietet sich alternativ die Wurtzreaktion von

$\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{Cl}$ mit Alkalimetall bzw. die Bisgermylierung von $\text{ClPh}_2\text{GeGePh}_2\text{Cl}$ mit Ph_3GeA ($\text{A}=\text{Alkalimetall}$) an. Überdies stellen die beiden Halodigermene geeignete Ausgangsverbindungen für weitere Umsetzungen mit Ph_3MA ($\text{M}:\text{C, Si, Sn, Pb}$) dar.

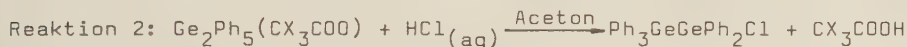
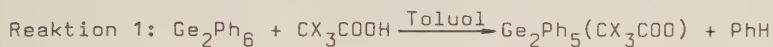
Die Germylierungsreaktion von PhGeCl_3 mit Ph_3GeLi liefert nicht das zu $\text{n-Ge}_4\text{Ph}_{10}$ isomere $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GePh}$, sondern lediglich Ge_2Ph_6 und $\text{Ph}_3\text{GeGePh}(\text{Cl})\text{GePh}_3$ als definierte Produkte (s. Vers. 7, Kap. 3.2.1.4). Einen selektiven Reaktionsverlauf verspricht dagegen die Phenylierung von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeCl}$ mit PhMgBr , da das Halogengerman bereits Isobutanstruktur besitzt und Grignardverbindungen sich als geeignete Alkylierungs- und Arylierungsreagenzien für Polygermane bewährt haben^{20), 21)}. Die Versuche zur Darstellung der genannten Halopolygermane werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

3.1.1 Versuche bezüglich der Synthese von $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{Cl}$

3.1.1.1 Darstellungsversuche über das Mono(trihaloacetat)-Derivat von Ge_2Ph_6

Entsprechend einer Vorschrift von GLOCKLING und HOUSTON³⁶⁾ wird $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{Cl}$ durch Reaktion von $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2(\text{CX}_3\text{COO})$ ($\text{X}:\text{F, Cl}$)

mit konzentrierter Salzsäure in Aceton erhalten. Als Syntheseweg für die Monoacetate ist die Umsetzung von Ge_2Ph_6 mit Trihaloessigsäure in Toluol angegeben.



In Tab.2 werden die eigenen experimentellen Ergebnisse bezüglich Reaktion 1 mit den Literaturangaben (Lit.-Vers.I und II) verglichen.

Tabelle 2: Versuche zur Synthese von $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2(\text{CX}_3\text{COO})$

Versuch Nr.	Reaktanten (mol.Verhältnis)	Reaktionszeit/h	Temperatur/°C	Produkte(%Ausbeute)
Lit.-Vers.I	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6 + \text{CCl}_3\text{COOH}$ (1 : 1)	24	Siedehitze	$\text{Ge}_2\text{Ph}_5(\text{CCl}_3\text{COO})$ (55)
Lit.-Vers.II	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6 + \text{CF}_3\text{COOH}$ (1 : 11)	24	20°	$\text{Ge}_2\text{Ph}_5(\text{CF}_3\text{COO})$ (85) Ge_2Ph_6 (14)
1	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6 + \text{CCl}_3\text{COOH}$ (1 : 1)	24	Siedehitze	$\text{Ge}_2\text{Ph}_5(\text{CCl}_3\text{COO})$ (3) Ge_2Ph_6 (92)
2	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6 + \text{CCl}_3\text{COOH}$ (1 : 1)	96	Siedehitze	Gemisch $\text{Ge}_2\text{Ph}_5(\text{CCl}_3\text{COO})$ / $\{\text{GePh}_2(\text{CCl}_3\text{COO})\}_2$ (31) ^{a)} Ge_2Ph_6 (60)
3	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6 + \text{CF}_3\text{COOH}$ (1 : 11)	24	20°	Ge_2Ph_6 (96)
4	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6 + \text{CF}_3\text{COOH}$ (1 : 11)	96	20°	Ge_2Ph_6 (92)
5	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6 + \text{CF}_3\text{COOH}$ (1 : 11)	72	50°	Gemisch $\text{Ge}_2\text{Ph}_5(\text{CF}_3\text{COO})$ / $\{\text{GePh}_2(\text{CF}_3\text{COO})\}_2$ (28) ^{a)} Ge_2Ph_6 (63)

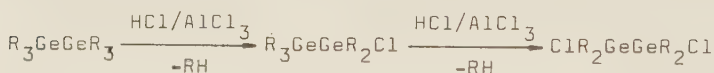
a) Ausbeute berechnet für reines Monoacetat

Bei der Durchführung der Veresterungsreaktion unter den von GLOCKLING und HOUSTON beschriebenen Bedingungen (Vers.1 und 3) wurde praktisch kein Umsatz erzielt. Verlängerung der Reaktionszeit (Vers.2) bzw. Erhöhung der Reaktionstemperatur (Vers.5) begünstigt zwar die Phenylsubstitution durch Trihaloessigsäure,

jedoch entstehen in unselektiver Weise Gemische aus Mono- und Diester von Ge_2Ph_6 , die durch Umkristallisation nicht getrennt werden konnten. Die Abweichung der Synthesergebnisse von den Literaturangaben könnte darauf zurückzuführen sein, daß die von den Autoren verwendete Säure möglicherweise eine unbekannte Menge an H_2O enthielt[§].

3.1.1.2 Reaktionen von Ge_2Ph_6 mit HCl/AlCl_3 als Halogenierungsmittel

HCl in Verbindung mit AlCl_3 als Katalysator ist von BULTEN⁵⁾ und KUMADA et al.³⁵⁾ als Halogenierungsmittel für alkyl- bzw. alkyl-/phenylsubstituierte Polygermane verwendet worden, wobei je nach Reaktionsbedingungen das mono- oder dichlorierte Derivat entsteht.



Um die Möglichkeit der Darstellung von $\text{Ge}_2\text{Ph}_5\text{Cl}$ durch eine entsprechende Umsetzung zwischen Ge_2Ph_6 und HCl zu überprüfen, wurden die in Tab.3 zusammengestellten Versuche durchgeführt.

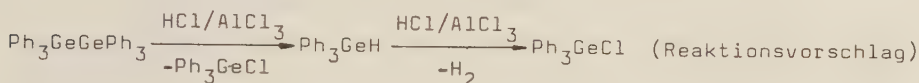
Tabelle 3: Reaktionen von HCl/AlCl_3 mit Ge_2Ph_6 in Benzol

Versuch Nr.	Reaktionsform von HCl (mol.Verhältnis $\text{HCl}/\text{Ge}_2\text{Ph}_6$)	Mol.Verhältnis $\text{Ge}_2\text{Ph}_6:\text{AlCl}_3$	Reaktionszeit/h	Temp./°C	Produkte(%Ausbeute)
1	gasförmig (Überschuß)	40 : 1	1	20°	Ge_2Ph_6 (93)
2	gasförmig (Überschuß)	20 : 1	2	20°	Ge_2Ph_6 (91)
3	gasförmig (Überschuß)	10 : 1	0.1	20-50° ^{a)}	Ge_2Ph_6 (26) dunkelgelbes Öl ^{b)}
4	gesättigte Lsg. in Benzol (=1 : 1)	10 : 1	60	20°	Ph_3GeCl (27) Ge_2Ph_6 (65)

a) Erwärmung infolge exothermer Reaktion

b) Möglicherweise Gemisch aus $\text{GePh}_{4-x}\text{Cl}_x$, $x \geq 1$

Ein Vergleich der Versuche 1-3 zeigt, daß eine relativ große Katalysatormenge nötig ist, damit die Halogenierungsreaktion in Gang kommt. Letztere liefert im Falle von überschüssig eingesetztem HCl-Gas (Vers.3) keine definierten Halogenderivate, während bei Verwendung der stöchiometriegemäßen Menge einer benzolischen Lösung des Halogenierungsreagens Spaltung der Ge-Ge-Bindung unter Bildung von Ph_3GeCl erfolgt (Vers.4).



3.1.1.3 Reaktionsverhalten reaktiver Tetrahalogenide MCl_4 gegenüber Ge_2Ph_6 (M:Ge,Sn,Ti)

GeCl_4 und SnCl_4 haben sich im Bereich der peralkylierten Mono- und Polygermane als Halogenierungsmittel für die Darstellung der entsprechenden Chloride bewährt (vgl.Kap.1.3.1)^{5),32),57),82),83)}.



Ferner lassen sich mit Hilfe von GeCl_4 (Katalysator: AlCl_3)^{82),84)} sowie $\text{TiCl}_4/\text{CHCl}_3$ ⁸⁵⁾ arylierte Monogermane selektiv substituieren. Das Reaktionsverhalten der erwähnten Tetrahalogenide gegenüber Ge_2Ph_6 wurde anhand der in Tabelle 4 beschriebenen Versuche überprüft. Aus den erhaltenen Ergebnissen wird deutlich, daß obige MCl_4 -Derivate keine geeigneten Halogenierungsagenzien für das perphenylierte Digerman darstellen, da entweder keine Reaktion eintritt (M=Ti,Vers.6) oder aber Ge_2Ph_6 zu Ph_3GeCl gespalten wird (M=Sn,Ge;Vers.2 und 5). Letzteres Versuchsergebnis steht im Einklang mit ähnlichen experimentellen Befunden durch BULTEN^{§§}.

§: Nach TILLYAEV u. MANULKIN stellt CHCl_3 das eigentliche Halogenierungsmittel dar, während TiCl_4 nur katalytisch wirkt

§§: Private Mitteilung von E.J. BULTEN

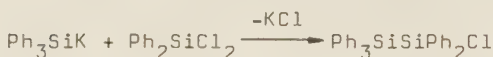
Tabelle 4: Umsetzungen von Ge_2Ph_6 mit MCl_4 (M:Ge,Sn,Ti)

Versuch Nr.	MCl_4 (mol. Verhältnis $\text{MCl}_4/\text{Ge}_2\text{Ph}_6$)	Kataly- sator	Lösungsmittel	Reaktions- zeit/h	Temp./°C	Produkte(%Ausbeute)
1	SnCl_4 (1 : 1)	-	CH_3NO_2	20	25	Ge_2Ph_6 (98)
2	SnCl_4 (1 : 1)	-	CH_3NO_2	56	Siedeh.	Ge_2Ph_6 (78) Ph_3GeCl (11) $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{Cl}$ (Spur)
3	SnCl_4 (1 : 1)	-	CH_3COCl	16	Siedeh.	Ge_2Ph_6 (22) unlösliches schwarzes Herz ^{a)}
4	GeCl_4 (1 : 1)	GeI_2	Petrolether (Kp100-140°C)	48	Siedeh.	Ge_2Ph_6 (97)
5	GeCl_4 (1 : 1)	AlCl_3	Petrolether (Kp100-140°C)	15	Siedeh.	Ph_3GeCl (86)
6	TiCl_4 (1 : 1)	-	CHCl_3	30	Siedeh.	Ge_2Ph_6 (94)

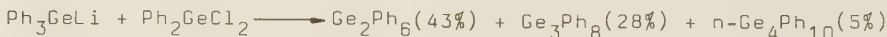
a) Zusammensetzung unbekannt

3.1.1.4 Äquimolare Umsetzung von Ph_3GeLi mit Ph_2GeCl_2

GILMAN et al.⁸⁶⁾ synthetisierten $\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_2\text{Cl}$ in 50% prozentiger Ausbeute, gemäß folgender Reaktionsgleichung:



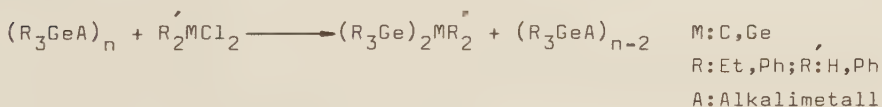
Eine in Analogie hierzu durchgeführte Umsetzung von Ph_3GeLi mit Ph_2GeCl_2 führte dagegen nicht zu $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{Cl}$, sondern ergab Ge_2Ph_6 , Ge_3Ph_8 und $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}$ als Reaktionsprodukte:



Die Bildung von Ge_3Ph_8 ist auf eine zweifach erfolgte Germylie- rung von Ph_2GeCl_2 durch Ph_3GeLi zurückzuführen, während Ge_2Ph_6

und $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}$ nicht durch Kopplungsreaktion der Ausgangssubstanzen entstanden sein können. Ein möglicher Reaktionsmechanismus für das Auftreten der letztgenannten Begleitprodukte findet sich in Kap.3.2.1.1.

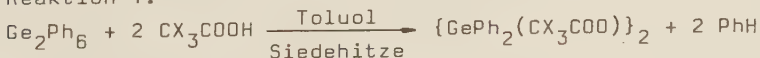
Die Wiederholung des Syntheseversuchs unter Verwendung eines 2.2-fachen Überschusses an Ph_2GeCl_2 lieferte ebenfalls nur Ge_3Ph_8 als direktes Kopplungsprodukt des Dichlorids. Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits bei der Reaktion von Et_3GeK mit überschüssigem CH_2Cl_2 erhalten, die neben Ge_2Et_6 ausschließlich $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{CH}_2$ ergibt⁶⁶⁾. Erklärt wird dieser Reaktionsverlauf durch die Annahme, daß das intermediär entstandene $\text{Et}_3\text{GeCH}_2\text{Cl}$ wesentlich schneller als Methylenchlorid mit Et_3GeK reagiert und daher nicht in Substanz faßbar ist. Da jedoch die Elektrophilie des Germylchloromethans (1 Cl-Atom) sicherlich geringer als die von CH_2Cl_2 (2 Cl-Atome) ist, erscheint die genannte Erklärung wenig plausibel. Setzt man dagegen voraus, daß Germanidmoleküle R_3GeA in Lösung Assoziate $(\text{R}_3\text{GeA})_n$ bilden, wie im Falle von Et_3GeLi nachgewiesen wurde⁸⁷⁾, so läßt sich die erwähnte Bildung von Ge_3Ph_8 und $(\text{Et}_2\text{Ge})_2\text{CH}_2$ durch eine gleichzeitig erfolgende Bisgermylierung von Ph_2GeCl_2 bzw. CH_2Cl_2 erklären:



3.1.2 Optimierung der Synthese von $\text{ClPh}_2\text{GeGePh}_2\text{Cl}$

$\text{ClPh}_2\text{GeGePh}_2\text{Cl}$ ist nach GLOCKLING und HOUSTON³⁶⁾ entsprechend der Darstellung von $\text{Ge}_2\text{Ph}_5\text{Cl}$ über folgende Reaktionen zugänglich:

Reaktion 1:



Reaktion 2:



Die bezüglich Reaktion 1 erhaltenen Synthesergebnisse sind in Tab.5 den Literaturdaten (Lit.-Vers.I) gegenübergestellt.

Tabelle 5: Versuche zur Synthese des Diesters $\{\text{GePh}_2(\text{CCl}_3\text{COO})\}_2$

Versuch Nr.	Reaktanten (mol.Verhältnis)	Reaktionszeit	Produkte(%Ausbeute)
Lit.-Vers.I	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CCl}_3\text{COOH}$ Überschuß an Säure ^{a)}	2d	Diester (87)
1	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CCl}_3\text{COOH}$ 1 : 3	3d	Diester, verunreinigt mit Monoester (72) ^{b)}
2	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CCl}_3\text{COOH}$ 1 : 3.8	3d	Diester, verunreinigt mit Monoester (69) ^{b)}
3	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CCl}_3\text{COOH}$ 1 : 3.8	6d	Diester (61)
4	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CCl}_3\text{COOH}$ 1 : 5	3d	Diester (56)
5	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CCl}_3\text{COOH}$ 1 : 7.6	3d	Diester (35)
6 ^{c)}	$\{\text{GePh}_2(\text{CCl}_3\text{COO})\}_2/\text{CCl}_3\text{COOH}$ 1 : 6.6	3d	Diester (14) gelbes Öl ^{d)}

a) Überschuß nicht näher spezifiziert

b) Ausbeute berechnet für reinen Diester

c) Zusatzversuch um das Reaktionsverhalten des Diesters gegenüber Cl_3CCOOH zu überprüfen

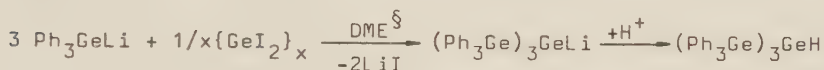
d) Möglicherweise Polyacetat-Derivate von Ge_2Ph_6

Aus den Versuchen 1-4 ist ersichtlich, daß - nimmt man keine extrem langen Reaktionszeiten in Kauf - ein ca 2 1/2-facher Überschuß an Trichloressigsäure für die selektive Bildung des Diesters benötigt wird. Bei Verwendung eines wesentlich höheren Säureüberschusses nimmt dagegen die Ausbeute an Diacetat deutlich ab (Vers.5). Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß entgegen den Literaturangaben ein weiterer Angriff von CCl_3COOH am Diester erfolgt. Letzteres wird durch Vers.6 unterstrichen, in dem nach Umsetzung des disubstituierten Digermans mit überschüssiger Trichloressigsäure nurmehr 14% der eingesetzten Ausgangssubstanz zurückerhalten wurde.

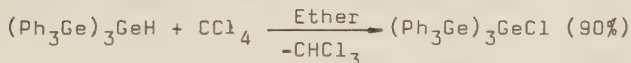
Zu Reaktion 2 ist zu bemerken, daß die Verwendung von Aceton als Reaktionsmedium ein Arbeiten in homogener Phase gestattet, da es Diacetat und konz. Salzsäure gleichermaßen löst. Allerdings erfolgt im stark sauren Milieu Aldolkondensation des Lösungsmittels, wobei intensiv gefärbte Öle entstehen, die Aufarbeitung und Ausbeute beeinträchtigen.

3.1.3 Darstellung von Chlor-tris(triphenylgermyl)german (Ph₃Ge)₃GeCl

Zur Synthese von (Ph₃Ge)₃GeCl wurde von Tris(triphenylgermyl)-german ausgegangen, das nach GLOCKLING und HOOTON³¹⁾ über die Reaktion von Ph₃GeLi mit Ge(II)-iodid erhältlich ist. Durch Tris-germylierung des Diiodids bildet sich dabei zunächst (Ph₃Ge)₃GeLi, dessen anschließende Protonierung das entsprechende Hydrid ergibt.



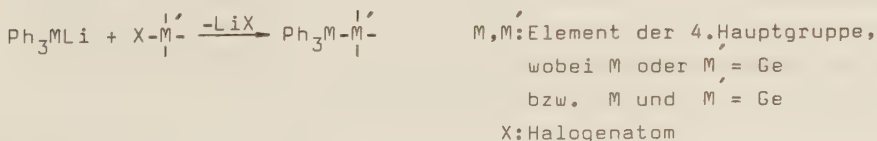
Als probates Halogenierungsmittel für die Ge-H-Bindung bot sich CCl₄^{§§} an, da der chlorierte Kohlenwasserstoff eine selektive Substitution von Phenylhydridopolygermanen gestattet^{7),26)}, wobei ein radikalischer Reaktionsmechanismus zugrunde gelegt werden kann. Die Umsetzung von (Ph₃Ge)₃GeH mit überschüssigem Tetrachlorkohlenstoff lieferte in praktisch quantitativer Ausbeute das gewünschte Chlor-tris(triphenylgermyl)german.



3.2 Darstellung von Perorganopolygermanen mit Hilfe verschiedener Synthesetechniken

3.2.1 Kopplungsreaktionen von Ph₃MLi-Derivaten mit Halogeniden der 4. Hauptgruppe (M: C, Si, Ge, Sn, Pb)

Die am häufigsten angewandte Syntheseverfahren für die Darstellung der untersuchten Polygermane stellen Umsetzungen von Ph₃MLi-Derivaten mit Halogeniden gemäß dem folgenden Reaktionsprinzip dar:

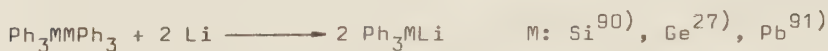
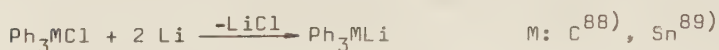


§: Dimethoxyethan

§§: vgl. Kap. 1.3.3

3.2.1.1 Erläuterungen bezüglich Darstellung und Reaktionsverhalten der Ph_3MLi -Reaktanten

Als Ausgangssubstanzen zur Synthese von Ph_3MLi dienen die entsprechenden Chloride Ph_3MCl bzw. die Ethan-analogen Verbindungen Ph_3MMPH_3 , welche nach Literaturvorschriften, wie folgt, umgesetzt wurden:



Die Metallierungen mit Lithium stellen unter den vorgegebenen Umsetzungsbedingungen heterogene Reaktionen dar, da in den verwendeten Ethersolvenzien (THF für M:C, Si, Sn, Pb ; Dimethoxyethan für M:Ge) das Alkalimetall unlöslich und zudem, im Falle der Spaltung von Ge_2Ph_6 und Si_2Ph_6 , der organische Reaktionspartner schwerlöslich ist. Um lange Induktionsperioden bei der Ph_3MLi -Synthese zu vermeiden[§] und einen möglichst raschen Reaktionsablauf zu erreichen, wurde, wegen des günstigen Oberfläche/Masseverhältnisses, Lithium in Pulverform eingesetzt. Ein Arbeiten mit NH_3 oder HMPT^{§§} als Reaktionsmedium bietet demgegenüber zwar den Vorteil, daß das Alkalimetall gelöst vorliegt, jedoch ist mit unerwünschten Nebenreaktionen zu rechnen. Im Falle von NH_3 muß ein Lösungsmittelaustausch vor der Kopplungsreaktion von Ph_3MA (A: Alkalimetall) mit dem Halogenid vorgenommen werden, da sonst Ammonolyse der Halogenkomponente zu befürchten ist⁹²⁾. Bei der Darstellung von Ph_3GeA in HMPT wurde neben der Metallierung des Germaniumatoms auch Spaltung der Ge-C-Bindung durch das Alkalimetall erhalten⁴⁷⁾.

Die Umsetzung von Ph_3MLi mit Halogenderivaten der 4.Hauptgruppe liefert in der Regel ein Substanzgemisch aus dem gewünschten Kopplungsprodukt und der perphenylierten Zweierkette Ph_3MMPH_3 (Ausnahme: M:C). Das Produktverhältnis hängt dabei entscheidend von der Reaktionstemperatur ab, wie Tab.6 am Beispiel von Germanylierungsreaktionen mit Ph_3GeLi verdeutlicht.

§: Mit geschneitztem Li-Draht ergaben sich Induktionsperioden bis zu 12h.

§§: Hexamethylphosphorsäuretriamid

Tabelle 6: Temperaturabhängigkeit von Germyllierungsreaktionen mit Ph_3GeLi in Dimethoxyethan

Versuch Nr.	Reaktanten (mol. Verhältnis)	Reaktionstemp./°C	Produkte (% Ausbeute)
1 a)	$\text{Ph}_3\text{GeLi} + \text{Ph}_2\text{GeCl}_2$ (2 : 1)	20	Ge_2Ph_6 (85)
2	analog Vers. 1	-70	Ge_3Ph_8 (36) Ge_2Ph_6 (45)
3	$\text{Ph}_3\text{GeLi} + \text{GeI}_2$ (3 : 1)	20	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeH}$ (18) ^{b)} Ge_2Ph_6 (30)
4	analog Vers. 3	0	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeH}$ (24) ^{b)} Ge_2Ph_6 (21)
5	analog Vers. 3	-30	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeH}$ (29) ^{b)} Ge_2Ph_6 (15)
6	analog Vers. 3	-40	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeH}$ (34) ^{b)} Ge_2Ph_6 (9)
7	$\text{Ph}_3\text{GeLi} + \text{MeSiCl}_3$ (3 : 1)	-50	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}$ (19) Ge_2Ph_6 (41)
8	analog Vers. 7	-70	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}$ (48) Ge_2Ph_6 (14)

a) siehe Literaturzitat 47)

b) nach Protolyse

Generell läßt sich die Bildung von Ph_3MMPh_3 durch tiefe Arbeitstemperaturen zurückdrängen, im Einklang mit ähnlichen Ergebnissen bei der Synthese peralkylierter Polygermane mit Trialkylgermyl-alkalimetall-Verbindungen⁵⁸⁾. Aufgrund umfangreicher Untersuchungen von DESSY und WEISSMAN^{93), 94)}, BULTEN und NOLTES^{58), 95)} sowie KUMADA et al.^{35), 96)} bezüglich des Reaktionsverhaltens von $\text{R}_3\text{M}^{\ominus}\text{S}^-$ -Derivaten (M: Si, Ge, Sn, Pb; R: Alkyl, Phenyl) gegenüber Kettenmolekülen muß man annehmen, daß die Ethan-analogen Spezies Ph_3MMPh_3 über einen nucleophilen Angriff der $\text{Ph}_3\text{M}^{\ominus}$ -Reaktanten am Kopplungsprodukt entstehen:

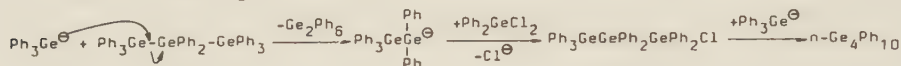


Die erwähnte Bildung von $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}$ als Nebenprodukt der 1:1 mo-

§: Zur Vereinfachung der nachfolgenden Betrachtungen wird von ionischen Teilchen ausgegangen u. das Gegenion weggelassen.

laren Umsetzung von Ph_3GeLi mit Ph_2GeCl_2 (Kap.3.1.1.4) wird ebenfalls über einen vorausgegangenen nucleophilen Angriff von $\text{Ph}_3\text{Ge}^\ominus$ am Kopplungsprodukt Octaphenyltrigerman verständlich.

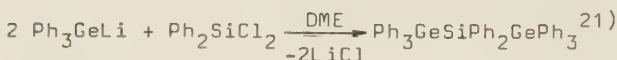
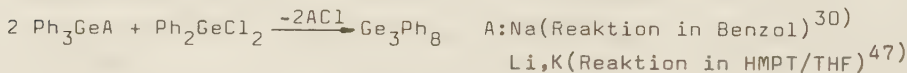
Reaktionsvorschlag:



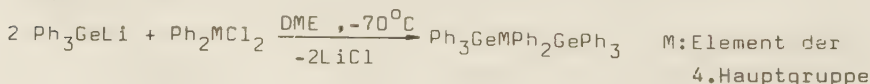
Als Resultat ergibt sich somit eine Kettenverlängerung des Trigermans zum Tetragerman. Ausgehend von der Viererkette ist nun, nach einem entsprechenden Reaktionsmechanismus, ein sukzessives Kettenwachstum zu höheren Oligomeren denkbar. Wie die folgenden Kapitel zeigen, treten bei der Polygermansynthese mit Ph_3MLi in den meisten Fällen harzartige bzw. niedrigschmelzende, nichtkristallisierbare Substanzen als zusätzliche Nebenprodukte auf, die, soweit untersucht, im Massenspektrum Fragmentionen mit hohen Massenzahlen aufweisen. Im Sinne des genannten Kettenverlängerungsprozesses könnte es sich dabei um Oligomeregemische handeln.

3.2.1.2 Synthese der Polygermane vom Propan-Typ $\text{Ph}_3\text{GeMPh}_2\text{GePh}_3$

Für die Darstellung perphenylierter Propane des Typs $\text{Ph}_3\text{GeMPh}_2\text{GePh}_3$ (M:Element der 4.Hauptgruppe) bietet sich die Bisgermylierung von Ph_2MCl_2 mit Ph_3GeA (A:Alkalimetall) an, die bereits im Falle der beiden Vertreter mit $\text{M}=\text{Si}$ und $\text{M}=\text{Ge}$ als Syntheseweg diente.



Auf der Basis des genannten Synthesekonzepts wurde das Reaktionsverhalten der Diphenyldihalo-Derivate der 4.Hauptgruppe bezüglich der Umsetzung mit Ph_3GeLi untersucht (s.Tab.7):



Entsprechend den in Tab.7 zusammengefaßten Ergebnissen lieferte obiges Darstellungsverfahren, außer den beiden bereits bekannten Propanen (M=Si,Ge), keine weiteren Dreierketten.

Tabelle 7: Synthesergebnisse der Reaktion von Ph_3GeLi mit Ph_2MCl_2

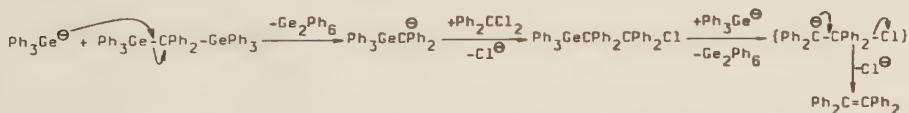
Versuch Nr.	Ph_2MCl_2	Reaktionsprodukte(%Ausbeute)
1	Ph_2CCl_2	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2$ (84) ^{a)} Ge_2Ph_6 (67) gelbes Harz ^{b)}
2	Ph_2SiCl_2	$\text{Ph}_3\text{GeSiPh}_2\text{GePh}_3$ (56) Ge_2Ph_6 (28)
3	Ph_2GeCl_2	$\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{GePh}_3$ (36) Ge_2Ph_6 (45) gelbes Harz ^{b)}
4	Ph_2SnCl_2	$\text{Ph}_3\text{SnGePh}_3$ (28) ^{c)} Ge_2Ph_6 (58) braunes, hochviskoses Öl ^{b)}
5	Ph_2PbCl_2	Gemisch aus $\text{Ph}_3\text{PbGePh}_3$ und Ge_2Ph_6 Ge_2Ph_6 (56)

a) Ausbeute bez.auf Ph_2CCl_2

b) vgl.Kap.3.2.1.1

c) Ausbeute bez.auf Ph_2SnCl_2

Die versuchte Germylierung von Ph_2CCl_2 ergab als Hauptprodukt Tetraphenylethylen. Die Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs kann, ausgehend von einem nucleophilen Angriff von $\text{Ph}_3\text{Ge}^\ominus$ an der primär entstandenen Dreierkette, im Sinne des folgenden Reaktionsschemas erklärt werden:



Die Reaktionen von Ph_2SnCl_2 und Ph_2PbCl_2 mit Ph_3GeLi führten nur zu den unsymmetrischen Ethan-Analoga $\text{Ph}_3\text{GeMPh}_3$ (M=Sn,Pb)

Als geeignete Darstellungsmethode für $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}$ erwies sich dagegen die Bisgermylierung von 1,2-Dichlortetraphenyldigerman mit Ph_3GeLi , bei der das Tetragerman mit deutlich von den Literaturangaben abweichenden Eigenschaften (Fp: $350\text{--}353^\circ\text{C}$, Zers.; Lit.: $274\text{--}275^\circ\text{C}$) erhalten wurde. Weitere Umsetzungen des Dichlordigermans mit Ph_3MLi ($\text{M}:\text{C}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}$) ergaben, mit Ausnahme von $\text{M}=\text{C}$, die zu Decaphenyltetragerman homologen Viererketten $\text{Ph}_3\text{MGePh}_2\text{GePh}_2\text{MPh}_3$ (siehe Tab.8).

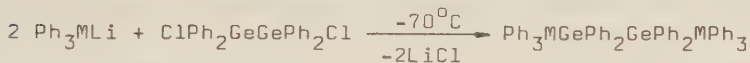


Tabelle 8: Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von Ph_3MLi mit $\text{ClPh}_2\text{GeGePh}_2\text{Cl}$

Versuch Nr.	Ph_3MLi	Lösungsmittel	Reaktionsprodukte(%Ausbeute)
1	Ph_3CLi	THF	amorphes Substanzgemisch mit Ph_3CH und $(\text{GePh}_2\text{Cl})_2$ als identifizierten Bestandteilen ^{a)} $\begin{array}{c} \text{Ph}_2 \quad \text{Ph}_2 \\ \quad \\ \text{O} \text{---} \text{Ge} \text{---} \text{Ge} \text{---} \text{O} \\ \quad \\ \text{O} \text{---} \text{Ge} \text{---} \text{Ge} \text{---} \text{O} \\ \quad \\ \text{Ph}_2 \quad \text{Ph}_2 \end{array}$
2	Ph_3SiLi	THF	$\text{Ph}_3\text{Si}(\text{GePh}_2)_2\text{SiPh}_3$ (9) Si_2Ph_6 (66)
3	Ph_3GeLi	Dimethoxyethan	$\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GePh}_2)_2\text{GePh}_3$ (17) Ge_2Ph_6 (66) gelbes Harz ^{a)}
4	Ph_3SnLi	THF	$\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{GePh}_2)_2\text{SnPh}_3$ (43) Sn_2Ph_6 (20) braunes, viskoses Öl ^{a)}
5	Ph_3PbLi	THF	$\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$ (81) Pb_2Ph_6 (8)

a) vgl. Kap. 3.2.1.1

b) Entstanden durch Oxidation einer Lösung des Produktgemisches an Luft

Aus Tab.8 läßt sich bezüglich der Ausbeute an $\text{Ph}_3\text{M}(\text{GePh}_2)_2\text{MPh}_3$ ein einsinniger Gang in der Reihe $\text{M}=\text{Si}<\text{Ge}<\text{Sn}<\text{Pb}$ ablesen.

Da sich aufgrund der außerordentlichen Stabilität[§] gerade der beiden niedrigen Kettenhomologen ($M=Si, Ge$) keine Anhaltspunkte für eine etwaige sterische Labilität dieser Verbindungen ergeben, ist zu vermuten, daß die genannten Synthesergebnisse durch ein unterschiedliches Reaktionsverhalten der Ph_3MLi -Derivate verursacht sind. Nach DESSY et al.⁹⁷⁾ nimmt die Nucleophilie der $Ph_3M^{\ominus}$ -Agenzien in der Reihenfolge $Ph_3Ge^{\ominus} > Ph_3Sn^{\ominus} > Ph_3Pb^{\ominus}$ ab. Dementsprechend kann man annehmen, daß der Reaktivitätsunterschied zwischen $Ge-Cl$ - und $Ge-M$ -Bindung bezüglich eines Angriffs von $Ph_3M^{\ominus}$ im Falle von $Ph_3Ge^{\ominus}$ am geringsten ist und folglich bei fortschreitendem Reaktionsverlauf (Abnahme an Halogenkomponente, Zunahme an Kopplungsprodukt) die Spaltung der $Ge-M$ -Bindung gegenüber der Kopplungsreaktion mit $Ge-Cl$ dominiert (Hauptprodukt: Ge_2Ph_6). Im gleichen Sinne bedingt die vergleichsweise geringe Nucleophilie von $Ph_3Pb^{\ominus}$ einen deutlichen Reaktivitätsunterschied in Bezug auf $Ge-Cl$ - und $Ge-M$ -Bindung und damit eine wesentliche Bevorzugung der Kopplungsreaktion mit dem Halogenid gegenüber der $Ge-M$ -Bindungsspaltung am Plumbyldigerman (Hauptprodukt: $Ph_3Pb(GePh_2)_2PbPh_3$).

Als definierte Begleitprodukte wurden in den Syntheseversuchen 2-5 ausnahmslos die symmetrischen Zweierketten M_2Ph_6 isoliert, die, gemäß den Ausführungen in Kap.3.2.1.1, einen nucleophilen Angriff von $Ph_3M^{\ominus}$ an den terminalen $Ge-M$ -Bindungen des Kopplungsprodukts voraussetzen. Dagegen überrascht das völlige Fehlen von Reaktionsprodukten eines entsprechenden Angriffs am Molekülzentrum der Viererketten. Abgesehen vom statistischen Faktor, erklärt sich dieser Reaktionsverlauf im Falle der beiden schweren Homologen ($M=Sn, Pb$) schon allein durch die im Vergleich zur $Ge-Ge$ -Bindung wesentlich geringere Stabilität- und verbunden damit - erhöhte Reaktivität der $Ge-Sn$ - und $Ge-Pb$ -Bindung^{§§}. Als Erklärung für das Reaktionsverhalten der beiden leichteren Kettenhomologen ($M=Si, Ge$) kommen Substituenteneinflüsse in Frage. Nimmt man an, daß die Phenylgruppe aufgrund ihrer chemischen Natur ("I-Effekt") einen nucleophilen Angriff begünstigt, so ergibt sich eine größere Aktivierung der endständigen $Ge-M$ -Bindungen (5 Phenylsubstituenten) gegenüber der zentralen Homobindung (4 Phenylsubstituenten).

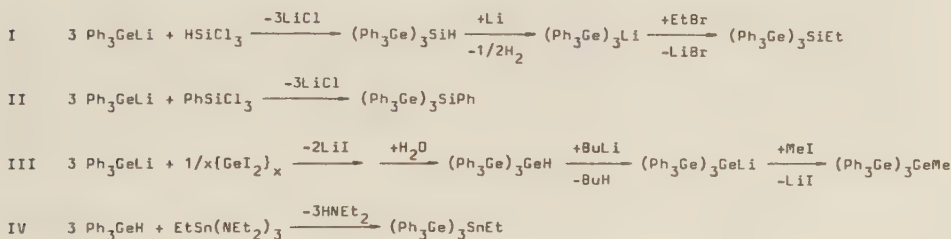
§: M^+ - Peak im Massenspektrum, thermisch stabil bis ca. $300^{\circ}C$

§§: vgl. Kap. 1.4.1

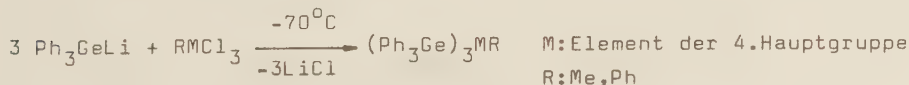
3.2.1.4 Synthese der Polygermane mit Isobutangerüst



Bisher sind lediglich die folgenden 4 perorganosubstituierten Polygermane des Typs $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MR}$ im Bereich der 4.Hauptgruppe beschrieben worden: $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiEt}$ (I)⁷⁵⁾, $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiPh}$ (II)²¹⁾, $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeMe}$ (III)³¹⁾ und $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnEt}$ (IV)^{17),80)}. Zu ihrer Darstellung wurden dabei unterschiedliche und teilweise komplexe Synthesewege beschritten.



Von den beiden direkten Darstellungsverfahren, der Trisgermylierung von RMCl_3 mit Ph_3GeLi (II) und der Hydrogermolyse von $\text{RM}(\text{NEt}_2)_3$ mit Ph_3GeH (IV), stellt die erstere Synthesemethode den weitaus überlegeneren Reaktionstyp dar. Die Hydrogermolyse-Reaktion mit Ph_3GeH ist nämlich im wesentlichen auf die Umsetzungen mit Sn-Derivaten beschränkt[§] und bleibt selbst dort praktisch auf der Stufe des bisgermylierten Produkts stehen (Ausbeute an IV=3%). Für die Synthese der Isobutan-analogen Polygermane $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MR}$ wurde daher in der vorliegenden Arbeit die erstgenannte Darstellungsmethode gewählt und das Reaktionsverhalten in Abhängigkeit vom organischen Rest R und dem Zentralatom M untersucht (siehe Tab.9).



§: vgl. Kap.1.2.2

Tabelle 9: Ergebnisse der Umsetzung von Ph_3GeLi mit RMC1_3 in Dimethoxyethan

Versuch Nr.	RMC1	Reaktionsprodukte(%Ausbeute)
1	MeCCl_3	Ge_2Ph_6 (77) rotbraunes Harz ^{a)}
2	MeSiCl_3	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}$ (48) Ge_2Ph_6 (14) farbloses Harz ^{a)}
3	MeGeCl_3	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeMe}$ (40) Ge_2Ph_6 (17) gelbes Harz ^{a)}
4	MeSnCl_3	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnMe}$ (17) Ge_2Ph_6 (36) gelbes Harz ^{a)}
5	PhCCl_3	Ge_2Ph_6 (75) orange-farbene amorphe Substanz ^{a)}
6	PhSiCl_3	Ge_2Ph_6 (67) amorphes Substanzgemisch von Germylsilanen ^{a)}
7	PhGeCl_3	$\text{Ph}_3\text{GeGePh}(\text{Cl})\text{GePh}_3$ (1) ^{b)} Ge_2Ph_6 (57) gelbliches amorphes Substanz- gemisch von Polygermanen ^{a)}
8	PhSnCl_3	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$ (16) Ge_2Ph_6 (34) gelbes Harz ^{a)}

a) Vgl. Kap. 3.2.1.1

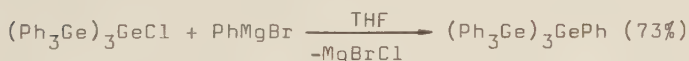
b) Bez. auf Ph_3GeLi

Innerhalb der Isobutanreihe $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MMe}$ (M: Si, Ge, Sn) ergibt sich aus Tab. 9 eine sprunghafte Ausbeuteverminderung für M=Sn im Vergleich zur Si- und Ge-Verbindung. Dieses Ergebnis kann, entsprechend den Ausführungen in Kap. 3.2.1.3, in der Weise interpretiert werden, daß der nucleophile Angriff von $\text{Ph}_3\text{Ge}^\ominus$ am Ket-tengerüst des Kopplungsprodukts durch die vergleichsweise schwache Ge-Sn-Bindung begünstigt wird.

Die Trisgermylierungsversuche mit PhMCl_3 als Substrat lieferten nur im Falle von M=Sn das gewünschte Isobutanderivat. Entgegen den Literaturangaben²¹⁾ ergab die oben erwähnte Umsetzung von Ph_3GeLi mit PhSiCl_3 zu $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiPh}$ (II) kein einheitliches Pro-

dukt, sondern stets ein Gemisch aus Germylsilanen unbekannter Struktur, das nicht getrennt werden konnte. Aus der Tatsache, daß mit PhGeCl_3 als Reaktant die unvollständig germylierte Zwischenstufe $\text{Ph}_3\text{GeGePh}(\text{Cl})\text{GePh}_3$ in Substanz isoliert wurde, ist auf eine Hinderung im letzten Reaktionsschritt der Trisgermylierung zu schließen. Diese Hinderung bezüglich des Angriffs der Triphenylgermanid-Molekel wird offensichtlich durch den Phenylsubstituent der Trihalokomponente verursacht, da sich MeSiCl_3 , $\text{GeI}_2^{\S}$ und MeGeCl_3 zum entsprechenden Isobutan umsetzen lassen.

Die Synthese von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GePh}$ gelingt dagegen in guter Ausbeute, wenn man von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeCl}$ ausgeht, das bereits Isobutanstruktur besitzt. Zur Phenylierung des Halogenids wird günstigerweise PhMgBr verwendet, da es im Unterschied zu $\text{PhLi}^{\S\S}$ die Ge-Ge-Bindung nicht angreift.

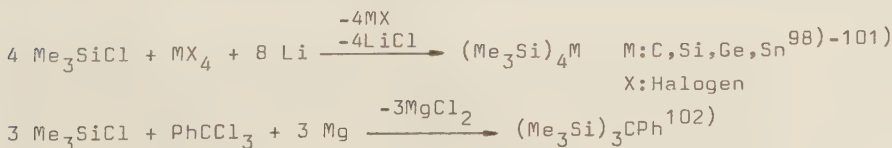


Mit "umgepolten" Reaktanten (vgl. Darstellung von I und III) erfolgt hingegen keine Reaktion:



3.2.2 Versuche zur Darstellung von Polygermanen durch in situ-Reaktionen mit Mg oder Li

Die Eintopfreaktion von Monochlorsilanen R_3SiCl mit Polyhalogeniden der 4. Hauptgruppe und Magnesium oder Lithium stellt eine geeignete Methode zur Darstellung linearer und verzweigter Polysilane dar. Beispielhaft seien die folgenden Synthesen erwähnt:

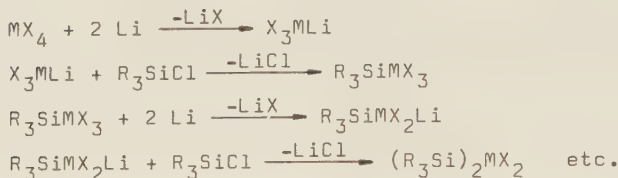


Als eigentlich wirksames Kopplungsmittel wird die metallierte

$\S$: vgl. Kap. 3.1.3 und 3.2.1.1

$\S\S$: vgl. Kap. 3.2.1.3

Polyhalokomponente angesehen, die sich "in situ", d.h. im Reaktionsgemisch bilden soll. Bezüglich der Gesamtreaktion kann man eine sukzessive Abfolge von Metallierungs- und Kopplungsschritten annehmen^{98),100)}.



Anhand von jeweils einem Umsetzungsbeispiel mit Mg und Li wurde versucht, verzweigt-kettige Polygermane mit Hilfe der in situ-Methode zu synthetisieren (s.Tab.10).

Tabelle 10: Ergebnisse der "In situ"-Reaktionen mit Mg und Li

Versuch Nr.	Reaktionsansatz	Reaktionsprodukte(%Ausbeute)
1	3 Ph ₃ GeCl + PhCCl ₃ + 3 Mg	Ph ₃ GeCl (81) (Ph ₃ Ge) ₂ O (10) ^{a)}
2	analog Vers.1, jedoch unter Zusatz von BrCH ₂ CH ₂ Br ^{b)}	Ge ₂ Ph ₆ (66) Ph ₃ GeCl (15) (Ph ₃ Ge) ₂ O (2) ^{a)}
3	4 Me ₃ GeCl + GeCl ₄ + 8 Li	(Me ₃ Ge) ₄ Ge(=1) ^{c)} (Me ₃ Ge) ₃ GeH (11) ^{d)} Ge(elementar) (85) ^{e)}

a) Hydrolyseprodukt von Ph₃GeCl, Ausbeute bezogen auf Ph₃GeCl

b) Zur Aktivierung von Mg benutzt¹⁰³⁾, durch Reaktion mit Mg entsteht flüchtiges CH₂=CH₂

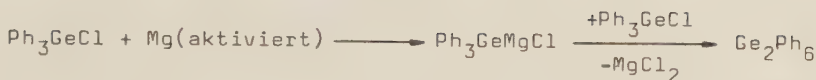
c) Nicht in reiner Form isoliert

d) Struktur nicht sicher

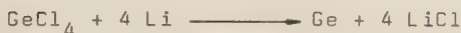
e) Ausbeute bezogen auf GeCl₄

Während sich Ph₃GeCl unter den üblichen Bedingungen der in situ-Grignardsynthese (Vers.1) inert verhielt, erfolgte bei Zugabe von 1,2-Dibromethan (Aktivator für Mg¹⁰³⁾) Reaktion zu Ge₂Ph₆ (Vers.2). Entsprechend den Ausführungen in Kap.1.2.1 könnte die Digermanbildung durch intermediär entstandenes Germylmagnesium-

halogenid verursacht sein.



Im Falle der in situ-Reaktion von Me_3GeCl und GeCl_4 mit Lithium (Vers.3) wurde der Überwiegende Teil des eingesetzten Tetra-chlorids zu elementarem Germanium reduziert. Demgegenüber er-hielten BÜRGER und GOETZE¹⁰¹⁾ bei der analogen Umsetzung mit Me_3SiCl an Stelle von Me_3GeCl lediglich eine 50 prozentige Re-duktion von GeCl_4 .



Bezüglich des für die Kopplungsreaktion zur Verfügung stehenden Restgehalts an GeCl_4 ergab sich ein unselektiver Reaktionsver-lauf, bei dem sich das Neopentan-analoge Polygerman nur in ge-ringem Maße bildete. Die Reinisolierung gelang nicht.

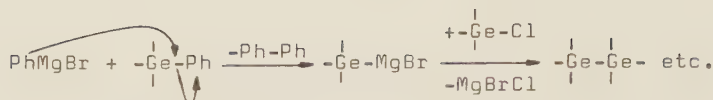
3.2.3 Polygermane als Nebenprodukte der Grignard-Reaktion von PhMgBr mit GeCl_4

Wie in Kap.1.2.1 dargelegt, lieferte die Umsetzung von Germanium-tetrahalogeniden mit Grignard-Reagenzien RMgX in einigen Fällen neben GeR_4 auch wechselnde Mengen an Polygermanen der Zusammen-setzung $\text{Ge}_n\text{R}_{2n+2}$. Durch Aufarbeitung des bei der Grignard-Synthese von GePh_4 ⁹⁾ anfallenden Reaktionssumpfs konnten mit Ge_2Ph_6 und Ge_3Ph_8 ebenfalls zwei Kettenhomologe des Monogermans isoliert werden.



Bemerkenswerterweise entstehen obige Polygermane offenbar ohne eine Beteiligung von Magnesium[§], das nach GLOCKLING und HOOTON⁹⁾ für die intermediäre Bildung kopplungsfähiger Germylmagnesium-halogenide R_3GeMgX verantwortlich sein soll. Letztere Intermedi-ate könnten dagegen über einen nucleophilen Angriff von PhMgBr an der Ge-C-Bindung des Phenylierungsprodukt entstanden sein.

§: Es wurde mit einer filtrierten PhMgBr -Lösung gearbeitet, die augenscheinlich kein Mg mehr enthielt.

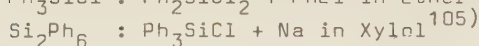
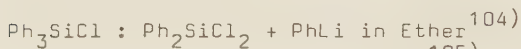


3.3 Experimenteller Teil

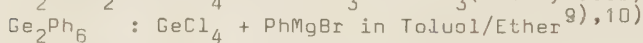
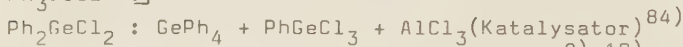
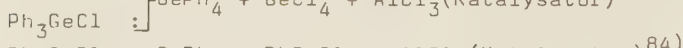
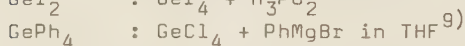
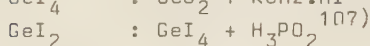
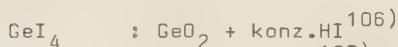
3.3.1 Darstellung der Grundchemikalien

Die anschließend aufgeführten Präparate können zwar größtenteils käuflich erworben werden, sie wurden jedoch wegen teilweise erheblicher Kostenersparnis aus relativ preisgünstigen Ausgangsmaterialien nach Literaturvorschriften hergestellt. Da sich die Literaturangaben problemlos reproduzieren ließen, ist die Darstellung nur skizzenhaft erwähnt.

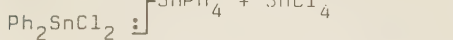
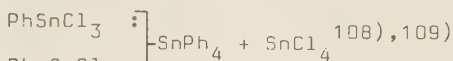
Silizium-Derivate



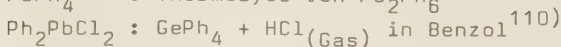
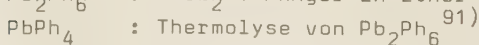
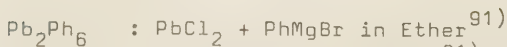
Germanium-Derivate



Zinn-Derivate



Blei-Derivate



3.3.2 Versuchsvorschriften bezüglich Kap.3.1

Im folgenden wird auf die experimentellen Gesichtspunkte der in Kap.3.1 diskutierten Halogenierungsversuche eingegangen. Die Versuchsvorschriften bezüglich äquimolarer Umsetzung von Ph_3GeI mit Ph_2GeCl_2 und Synthese von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeH}$ (Vorstufe von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeCl}$) finden sich aus Gründen der Systematik in den Kapiteln über die Darstellung der Propane (Kap.3.3.3.3) und Isobutane (Kap.3.3.3.5).

3.3.2.1 Erläuterung der Umsetzungsbedingungen

Die Substitutionsversuche mit CX_3COOH ($\text{X}:\text{F},\text{Cl}$), MCl_4 ($\text{M}:\text{C},\text{Ge},\text{Sn},\text{Ti}$) und HCl erfolgten in Ar-gespülten Apparaturen unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel. Im Falle mehrtägiger Umsetzungen wurden die Reaktionsgefäße mit einem Ar-Ballon verschlossen, um Verflüchtungsverluste an Halogenierungsmittel und Lösungsmittel zu vermeiden. Die flüssigen Reaktanten ($\text{CF}_3\text{COOH}, \text{MCl}_4$) wurden vor Gebrauch im Ar-Strom destilliert und mittels Injektionsspritze durch ein Gummiseptum zum Reaktionsgemisch zugegeben. Zur Trocknung von gasförmigem HCl diente ein P_4O_{10} -^S-beschiedener Trockenturm mit einem vorgeschalteten H_2SO_4 -gefüllten Blasen-zähler für die Dosierungskontrolle.

3.3.2.2 Versuche zur Monosubstitution von Ge_2Ph_6 mit Trihaloessigsäure³⁶⁾

Für die Monosubstitutionsversuche mit CX_3COOH wurden die folgenden Reaktionssysteme verwendet:

$\text{X}=\text{F} : 10.0 \text{ g } (1.65 \times 10^{-2} \text{ mol}) \text{Ge}_2\text{Ph}_6$
 $14 \text{ ml (ca. 11-facher Überschuß) } \text{CF}_3\text{COOH}$ } in 30 ml Toluol

$\text{X}=\text{Cl} : 10.0 \text{ g } \text{Ge}_2\text{Ph}_6$
 $2.7 \text{ g (äquimolare Menge) } \text{CCl}_3\text{COOH}$ } in 400 ml Toluol

Das Reaktionsgemisch aus Ge_2Ph_6 und Trihaloessigsäure in Toluol wird unter ständigem Rühren in der Siedehitze ($\text{X}=\text{Cl}$) bzw. bei

20-50°C (X=F) umgesetzt. Man destilliert anschließend die flüchtigen Komponenten im H₂O-Vakuum ab und extrahiert den angefallenen Nd. (Gemisch aus Ge₂Ph₆ und seinen Trihaloacetat-Derivaten) mit Aceton aus der Hülse. Dabei bleibt der größte Teil von Ge₂Ph₆ ungelöst zurück, während sich die Substitutionsprodukte in der Aceton-Lösung anreichern. Nach Einengen und Kühlen dieser Lösung scheidet sich ein farbloser (X=Cl) bzw. schwach gelblicher (X=F) Nd. ab, aus dem sich der Restgehalt an Hexaphenyldigerman durch Umkristallisieren aus Toluol/Cyclohexan (Vol.1:1) abtrennen läßt.

Von den unterschiedlichen Versuchsergebnissen (s. Kap. 3.1.1.1, Tab. 2) seien die beiden günstigsten Ergebnisse erwähnt:

X=F : 72-stündiges Erhitzen auf 50°C lieferte 3.0 g eines Gemischs aus Ge₂Ph₅(CF₃COO) und {GePh₂(CF₃COO)}₂, das ab 160°C schmolz und oberhalb 200°C deutliche Zersetzung zeigte (Schwarzfärbung). Eine Trennung durch Umkristallisation gelang nicht. Die Gesamtmenge an zurückerhaltenem Ge₂Ph₆ betrug 6.3 g (63%).

X=Cl : Nach einer Reaktionsdauer von 96 h wurden 3.5 g eines Gemischs aus Mono- und Diester mit einem Schmelzbereich von 130-150°C erhalten. Insgesamt konnten 6.0 g (60%) des eingesetzten Ge₂Ph₆ zurückgewonnen werden.

3.3.2.3 Versuche zur Halogenierung von Ge₂Ph₆ mit HCl/AlCl₃

Reaktion mit gasförmigem HCl (s. Tab. 3, Vers. 3):

Durch eine Suspension von 5.0 g (8.23×10^{-3} mol) Ge₂Ph₆ und 0.11 g (8.25×10^{-4} mol) AlCl₃ in 25 ml Benzol wird unter Rühren ein kräftiger HCl-Strom geleitet, was zur Selbsterwärmung des Reaktionsgemischs auf ca. 50°C führt. Nachdem sich der Bodenkörper aufgelöst hat (ca. 5 min), bricht man die Reaktion ab und deaktiviert den AlCl₃-Katalysator durch Zugabe von einigen ml Aceton. Beim Einengen der erhaltenen Lösung im Vakuum verbleibt ein dunkelgelbes Öl, das an der Luft stark raucht. Durch Versetzen mit Petrolether lassen sich hieraus 1.3 g (26%) Ge₂Ph₆

zurückgewinnen. Aus dem öligen Rückstand konnten keine weiteren Produkte abgetrennt werden.

Reaktion mit einer gesättigten Lösung von HCl in Benzol (s.Tab.3,Vers.4):

Man versetzt ein Gemisch aus 5.0 g (8.23×10^{-3} mol) Ge_2Ph_6 und 0.11 g (8.25×10^{-4} mol) AlCl_3 mit 30 ml einer gesättigten benzolischen Lösung von HCl (ca. 0.3 n) und rührt das Reaktionsgemisch anschließend 60 h bei Zimmertemperatur. Auf Zusatz von Aceton (Desaktivierung von AlCl_3) und Petrolether scheiden sich 3.3 g (66%) Ge_2Ph_6 ab. Nach Einengen der filtrierten Lösung isoliert man 1.5 g (27% bez. auf Ge_2Ph_6) verunreinigtes Ph_3GeCl , das nach Umkristallisation aus Petrolether bei $108-112^\circ\text{C}$ schmilzt (Lit.: $117-118^\circ\text{C}^{111}$)).

3.3.2.4 Komproportionierungsversuche mit MCl_4 und Ge_2Ph_6

Zur Halogenierung von Ge_2Ph_6 mit MCl_4 wurde mit einem äquimolaren Verhältnis $\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{MCl}_4$ gearbeitet und von 5.0 g (8.23×10^{-3} mol) Ge_2Ph_6 ausgegangen.

Halogenierungsversuche mit SnCl_4 (s.Tab.4,Vers.2 und 3):

Das Reaktionsgemisch aus Digerman und Tetrahalogenid in 20 ml Acetylchlorid bzw. Nitromethan wird 16 h bzw. 56 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend werden Lösungsmittel und überschüssiges Halogenierungsagens im Vakuum entfernt, wobei im Falle der Umsetzung in CH_3NO_2 ein gelbliches Pulver (I) zurückbleibt, während die Reaktion in CH_3COCl ein schwarzes Harz (II) ergibt. Zur Aufarbeitung von I extrahiert man mit Petrolether aus der Hülse und kühlt die erhaltene Extraktionslösung auf -30°C . Der ausgefrorene Nd. besteht aus 0.6 g (11% bez. auf Ge_2Ph_6) rohem Ph_3GeCl (Fp: $101-104^\circ\text{C}$). Aus der verbleibenden Lösung erhält man nach Eindampfen zur Trockene wenige mg eines $\text{Ge}_2\text{Ph}_5\text{Cl}/\text{Ph}_3\text{GeCl}$ -Gemischs mit einem Schmelzbereich von $133-145^\circ\text{C}$ (Fp von $\text{Ge}_2\text{Ph}_5\text{Cl}$: 152°C^{36}). Der Extraktionsrückstand besteht aus 3.9 g (78%) Ge_2Ph_6 .

Durch mehrmaliges Digerieren von II mit Benzol lassen sich

1.1 g (22%) Ge_2Ph_6 abtrennen. Als Rückstand verbleibt ein in organischen Lösungsmitteln nahezu unlösliches viskoses Öl.

Umsetzung mit $\text{GeCl}_4/\text{AlCl}_3$ (s.Tab.4,Vers.5):

Der Reaktionsansatz aus Ge_2Ph_6 , GeCl_4 und AlCl_3 ($\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{AlCl}_3=10:1$) in 30 ml Petrolether ($K_p:100-140^\circ\text{C}$) wird 15 h in der Siedehitze gerührt. Danach liegt ein zweiphasiges System vor mit einer klaren, nahezu farblosen oberen Phase und einem dunkelbraunen Harz als Bodenkörper. Die eingeeengte klare Phase liefert beim Abkühlen im Eisbad 4.8 g (86% bez. auf Ge_2Ph_6) verunreinigtes Ph_3GeCl ($F_p:95-102^\circ\text{C}$). Aus der harzartigen Substanz konnten keine definierten Produkte abgetrennt werden.

Reaktion mit $\text{TiCl}_4/\text{CHCl}_3$ (s.Tab.4,Vers.6):

Man erhitzt das Gemisch aus Ge_2Ph_6 und TiCl_4 in 50 ml CHCl_3 30 h zum Sieden und engt anschließend im Vakuum zur Trockene ein. Nach Umkristallisation des Rückstandes aus CHCl_3 werden 4.7 g (94%) reines Ge_2Ph_6 erhalten.

3.3.2.5 Darstellung funktionell substituierter Phenylpolygermane

1,2-Bis(trichloracetat)tetraphenyldigerman $\{(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}\}_2$ ³⁶⁾

30.0 g (4.94×10^{-2} mol) Hexaphenyldigerman und 40.3 g (2.47×10^{-1} mol) Trichloressigsäure werden in 100 ml Toluol im Verlauf von 72 h zum Sieden erhitzt. Der beim Kühlen des Reaktionsgemischs erhaltene Nd. wird mehrere Male mit Cyclohexan gewaschen und aus Toluol/Cyclohexan (Vol.1:1) umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem Diester beträgt 21.2 g (56% bez. auf Ge_2Ph_6). $F_p:185-187^\circ\text{C}$ (Lit.:87%, $F_p:185-186^\circ\text{C}$ ³⁶⁾).

Reaktion von $\{(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}\}_2$ mit Trichloressigsäure

Man setzt 28.0 g (3.60×10^{-2} mol) Diester mit 39.0 g (2.39×10^{-1} mol) Cl_3CCOOH in 100 ml Toluol gemäß der vorstehenden Arbeitsvorschrift um. Entsprechendes Aufarbeiten ergibt 3.9 g (14%) $\{(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}\}_2$ sowie ein gelbes viskoses Öl, das keine weiteren kristallisierbaren Komponenten enthält.

1,2-Dichlortetraphenyldigerman $\text{ClPh}_2\text{GeGePh}_2\text{Cl}$ ³⁶⁾

Eine Lösung von 18.0 g (2.31×10^{-2} mol) $\{(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}\}_2$ in 150 ml Aceton wird mit 50 ml konz. Salzsäure versetzt und 12 h auf 50°C erhitzt, wobei ein schwarzrotes Reaktionsgemisch resultiert. Anschließendes Kühlen auf -30°C führt zur Abscheidung von rohem, ockerfarbenen $(\text{ClPh}_2\text{Ge})_2$. Nach Waschen mit Aceton/n-Hexan (Vol.1:1) und zweimaligem Umkristallisieren aus Ether/Cyclohexan (Vol.2:1) erhält man das nunmehr farblose Dichlorid in einer Reinausbeute von 9.3 g [77% bez. auf $\{(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}\}_2$]. Fp: 133-135°C (Lit.: 80-90%, Fp: 135°C³⁶⁾).

Chlor-tris(triphenylgermyl)german $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeCl}$

Zu einer Lösung von 5.0 g (5.07×10^{-3} mol) $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeH}$ in 60 ml Ether tropft man 7 ml CCl_4 (ca. 14-facher Überschuß) in der Siedehitze zu und kocht das Reaktionsgemisch anschließend noch 5 h unter Rückfluß. Das als farbloser Bodenkörper angefallene $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeCl}$ wird durch Umkristallisation aus Essigester/Benzol (Vol.6:1) gereinigt. Ausbeute: 5.0 g (90%), Fp: 233-235°C (Zers.).

Kristallisate des Chlorgermans aus CS_2 /Ether weisen die Zusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{GeCl} \cdot \text{CS}_2$ auf und schmelzen bei 237-239°C (Zers.). Oberhalb 100°C erfolgt Abgabe des Kristall-Lösungsmittels.

Durch vorsichtiges Eindunsten einer CH_2Cl_2 -Lösung des Chlorids erhält man gut ausgebildete Kristallstäbchen, die wahrscheinlich das Hemi-Solvat $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeCl} \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ darstellen (vgl. Kap. 4.1 und 5.1). Die Kristalle besitzen eine außerordentliche thermische Stabilität und geben die Solvensmoleküle erst im Zersetzungsgebiet der Polygermankomponente ab (Fp: 237-239°C, Zers.).

Massenspektrum (Probenheizung: 260°C, Ionisierungsenergie: 70 eV)
Ionen (m/e, %rel.Intensität): $\text{Ge}_3\text{Ph}_6^{+\bullet}$ (680, 12%), $\text{Ge}_2\text{Ph}_5\text{Cl}^{+\S}$ (566, 3%), Ge_2Ph_5^+ (531, 7%), $\text{Ge}_2\text{Ph}_4^{+\bullet}$ (454, 13%), $\text{GePh}_3\text{Cl}^{+\S}$ (340, 27%), GePh_3^+ (305, 100%), GePh_2Cl^+ (263, 34%), $\text{GePh}_2^{+\bullet}$ (228, 8%), $\text{Ph}_2^{+\bullet}$ (154, 37%), GePh^+ (151, 22%), GeCl^+ (109, 10%), $\text{PhH}^{+\bullet}$ (78, 17%).

§: Thermisches Zersetzungsprodukt

3.3.3 Synthesevorschriften bezüglich Kap.3.2

3.3.3.1 Erläuterung der angewandten Arbeitstechniken

Die extreme Reaktivität der Ph_3MLi -Derivate erfordert beim Arbeiten im 10^{-2} mol-Bereich einen möglichst vollständigen Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit, um Oxidations- und Hydrolyseverluste zu vermeiden. Die verwendeten Syntheseapparaturen wurden daher vor Reaktionsbeginn im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit nachgereinigtem[§] Ar belüftet. Die Absolutierung der Lösungsmittel (Dimethoxyethan, THF) erfolgte durch Vortrocknen über Na-Draht und anschließendes Kochen über Li-Pulver^{§§} in einer Umlaufdestille. Zur Umsetzung wurden die Ethersolvenzien direkt in die jeweiligen Reaktionsgefäße destilliert. Als Apparatur für die Darstellung der Ph_3MLi -Agenzien diente ein Reaktionskolben, der über eine Tropfvorrichtung mit vorgeschalteter Glasfritte verfügte und somit in sukzessiver Weise Synthese, Filtration (von überschüssigem Alkalimetall) und Zutropfen der Ph_3MLi -Lösungen ermöglichte. Längerwierige Arbeitsoperationen mit Lösungen von Ge-Sn- und Ge-Pb-Derivaten unter Luftkontakt (z.B. Extraktionen, Kristallisationsprozesse) wurden in abgedunkelten Geräten vorgenommen, da Lichtzutritt in merklichem Maße die oxidative Zersetzung begünstigt.

3.3.3.2 Darstellung der Ph_3MLi -Agenzien

Stellvertretend für die Darstellung der Ph_3MLi -Lösungen ist nachfolgend die Arbeitsvorschrift für Triphenylgermyllithium angegeben.

Triphenylgermyllithium Ph_3GeLi (Lösung in Dimethoxyethan)²⁷⁾

10.0 g (1.65×10^{-2} mol) Hexaphenyldigerman und 1.0 g (ca. 4.4-facher Überschuß) Lithium-Pulver werden in 70 ml Dimethoxyethan suspendiert. Anschließendes Rühren bei Zimmertemperatur führt nach einer Induktionsperiode von 5 bis 20 min zum Einsetzen der Spaltungsreaktion, ersichtlich an einer Gelbfärbung des Reaktionsgemischs. Nach weiterem 4-stündigem Umsetzen ist der gesamte

§: OXISORB-Adsorber, MESSER GRIESHEIM, Düsseldorf

§§: METALLGESELLSCHAFT AG, Ffm.

Bodenkörper an Ge_2Ph_6 in Lösung gegangen und eine dunkelbraune, klare Lösung entstanden. Eine hydrolysierte Probe dieser Lösung lieferte ausschließlich Ph_3GeH , d.h. es kann von einem quantitativen Umsatz bezüglich der Metallierungsreaktion ausgegangen werden. Die erhaltene Germanidlösung wurde direkt für die in Kap.3.3.3 - 3.3.3.5 aufgeführten Gernylierungsreaktionen verwendet.

Auf entsprechende Weise gelang die Synthese der übrigen Ph_3MLi -Agenzien, gemäß folgender Umsetzungen:

$\text{M}=\text{C} : \text{Ph}_3\text{CCl} + \text{Li-Pulver in THF}^{88)}$

$\text{M}=\text{Si} : \text{Si}_2\text{Ph}_6 + \text{Li-Pulver in THF}^{89)}$

$\text{M}=\text{Sn} : \text{Ph}_3\text{SnCl} + \text{Li-Pulver in THF}^{90)}$

$\text{M}=\text{Pb} : \text{Pb}_2\text{Ph}_6 + \text{Li-Pulver in THF}^{91)}$

3.3.3.3 Versuche zur Synthese von Propanen des Typs



Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von

Ph_2MCl_2 mit Ph_3GeLi ⁸

Zu $1,65 \times 10^{-2}$ mol Ph_2MCl_2 in 70 ml Dimethoxyethan tropft man bei einer Badtemperatur von -70°C unter ständigem Rühren die äquivalente Menge einer Triphenylgermyllithium-Lösung (aus 10.0 g Ge_2Ph_6 , 1.0 g Li-Pulver in 70 ml Dimethoxyethan) im Verlauf von 2 h zu. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 h in der Kälte gerührt und anschließend gepulvertes NH_4Cl zugesetzt, um eventuell vorhandene Reste an Ph_3GeLi zu deaktivieren (Reaktion zu Ph_3GeH). Nach Erwärmung auf Zimmertemperatur engt man am Rotationsverdampfer zur Trockene ein und arbeitet den angefallenen Rückstand entsprechend den nachfolgenden Ausführungen auf.

Reaktion mit Ph_2CCl_2

Der gemäß obiger Arbeitsvorschrift erhaltene Rückstand wird mit CHCl_3 aus der Hülse extrahiert und die Lösung anschließend auf -30°C gekühlt, wobei sich ein Nd. von 6.7 g (67% bez. auf Ph_3GeLi)

§: Im Falle der Umsetzung mit Ph_2PbCl_2 wurde eine modifizierte Arbeitsweise angewandt (s. entsprechende Arbeitsvorschrift)

Ge_2Ph_6 abscheidet. Durch Einengen der filtrierten Lösung und Versetzen mit Ether gewinnt man 2.3 g (84% bez. auf Ph_2CCl_2) verunreinigtes Tetraphenylethylen, das nach Umkristallisieren aus Benzol/Ether bei 224-225°C schmilzt (Lit.: 225°C¹¹¹). Beim vollständigem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein gelbes Harz als Rückstand.

Octaphenyl-1,3-digerma-2-silapropan $\text{Ph}_3\text{GeSiPh}_2\text{GePh}_3$

(Reaktion mit Ph_2SiCl_2)

Das Rohprodukt der Bisgermylierung von Ph_2SiCl_2 wird mehrmals mit H_2O gewaschen (Entfernung von LiCl und NH_4Cl) und im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol/Ether liefert 7.3 g (56%) reines $\text{Ph}_3\text{GeSiPh}_2\text{GePh}_3$ in Form farbloser Rhomben vom Fp: 294-295°C (Lit.: 166-167°C²¹)[§]). Aus der Mutterlauge lassen sich 2.8 g (28% bez. auf Ph_3GeLi) Ge_2Ph_6 isolieren.

Massenspektrum (Probenheizung: 215°C, Ionisierungsenergie: 70 eV)
Ionen (m/e, %rel.Intensität): $\text{Ge}_2\text{SiPh}_8 = \text{M}^+$ (790, 6%), GeSiPh_5^+ (487, 33%), Ge_2Ph_4^+ (454, 14%), GeSiPh_4^+ (410, 13%), GePh_3^+ (305, 16%), SiPh_3 (259, 100%), SiPh_2^+ (182, 15%), GePh^+ (151, 15%), PhH^+ (78, 12%).

Octaphenyltrigerman $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{GePh}_3$ (Reaktion mit Ph_2GeCl_2 ⁴⁷)

Man extrahiert das semikristalline Synthese-Rohprodukt mit CHCl_3 aus der Hülse und kühlt die eingeeengte Lösung nach Zusatz von einigen ml Ether auf -30°C. Der gebildete kristalline Nd. besteht aus einem Gemisch von Ge_2Ph_6 und Ge_3Ph_8 , während die filtrierte Lösung beim Eindampfen zur Trockene ein gelbes, nichtkristallisierbares Harz ergibt. Die Digermankomponente des Kristallisats läßt sich durch mehrtägige Sublimation im Ölpumpenvakuum ($\approx 10^{-2}$ Torr) bei einer Badtemperatur von 190-195°C nahezu quantitativ abtrennen (insgesamt 4.5 g Ge_2Ph_6 = 45% bez. auf Ph_3GeLi). Zur abschließenden Reinigung wird das als Sublimationsrückstand erhaltene Trigerman aus Benzol/Ether umkristallisiert. Reinaus-

§: Der Literaturwert beruht möglicherweise auf einem Druckfehler

beute an Ge_3Ph_8 : 4.9 g (36%), Fp: 294-295°C (Lit.: 247-248°C³⁰); 294-295°C, 34%⁴⁷)).

Massenspektrum (Probenheizung: 200°C, Ionisierungsenergie: 70 eV)
Ionen (m/e, %rel. Intensität): $\text{Ge}_3\text{Ph}_8^{+} = \text{M}^{+}$ (834, 6%), $\text{Ge}_2\text{Ph}_5^{+}$ (531, 12%), $\text{Ge}_2\text{Ph}_4^{+}$ (454, 16%), GePh_3^{+} (305, 100%), GePh_2^{+} (228, 17%), GePh_3 (151, 22%).

Octaphenyltrigerman und Decaphenyltetragerman (Reaktion mit äquimolarer Menge an Ph_2GeCl_2)[§]

9.9 g (3.33×10^{-2} mol) Ph_2GeCl_2 in 70 ml Dimethoxyethan werden mit Ph_3GeLi -Lösung (Darstellung ausgehend von 10.0 g Ge_2Ph_6) im 1:1 molaren Verhältnis entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt. Man arbeitet, wie für Octaphenyltrigerman beschrieben (s.o., Extraktion mit CHCl_3 , Sublimation im Ölpumpenvakuum), auf und erhält ein Produktgemisch aus Ge_3Ph_8 und $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}$, das durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Ether getrennt wird. Dabei scheiden sich zunächst rhombische Kristalle von Ge_3Ph_8 (Fp: 294-295°C) und anschließend quaderförmige Kristallblättchen von $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10} \times 2\text{PhH}$ (Fp: 350-353°C, Zers.; Lit.: 274-275°C⁶⁸) ab.

Die jeweils bezüglich $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GePh}_2)_n\text{GePh}_3$ erzielten Ausbeuten betragen (bez. auf Ph_3GeLi): $n=0$: 4.3 g (43%, als Sublimat), $n=1$: 3.9 g (28%) und $n=2$: 1.0 g (5%).

Reaktion mit Ph_2SnCl_2

Das Reaktionsprodukt der Umsetzung von Ph_3GeLi mit Ph_2SnCl_2 wird bei Zimmertemperatur mit CH_2Cl_2 behandelt, wobei 4.2 g Ge_2Ph_6 zusammen mit den anorganischen Bestandteilen ungelöst zurückbleiben^{§§}. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich nach Versetzen mit Petrolether ein farbloser Nd. ab, der ein Gemisch aus Ge_2Ph_6 und $\text{Ph}_3\text{GeSnPh}_3$ darstellt. Beim Eindampfen der Mutterlauge verbleibt ein braunes viskoses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Fraktionierte Kristallisation des Nds. aus CH_2Cl_2 /Ether ergibt 1.6 g Ge_2Ph_6 (Gesamtausbeute 5.8 g = 58% bez.

§: Vgl. Kap. 3.1.1.4

§§: Die anorganischen Salze lassen sich mit H_2O herauslösen

auf Ph_3GeLi) als schwerer lösliche Komponente, sowie 3.0 g (28% bez. auf Ph_2SnCl_2) $\text{Ph}_3\text{GeSnPh}_3$, das bei $283\text{--}286^\circ\text{C}$ schmilzt (Lit.: $284\text{--}286^\circ\text{C}$ ³⁹).

Reaktion mit Ph_2PbCl_2

Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift filtriert man nach beendeter Umsetzung den entstandenen olivgrünen Nd. unter Ar-Atmosphäre ab und erhält ein orangerotes Filtrat. Extraktion des bei Luftzutritt spontan entfärbten Nds. mit CHCl_3 liefert 5.6 g (56% bez. auf Ph_3GeLi) verunreinigtes Ge_2Ph_6 . Nach mehrtägigem Kühlen des orangefarbenen Filtrats auf -78°C bildet sich ein Nd. von gelben Kristallnadeln, die beim Erwärmen eine reversible Farbänderung nach orangegelb zeigen. Die unter Mutterlauge längere Zeit lagerbaren Kristalle zerfallen an Luft augenblicklich zu einem farblosen amorphen Pulver, während sie sich beim Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum unter Pb-Abscheidung zersetzen. Durch Behandeln der Zersetzungsrückstände mit THF und anschließendes Versetzen der filtrierten Lösungen mit Petrolether isoliert man in beiden Fällen ein Gemisch aus ca. 45% $\text{Ph}_3\text{PbGePh}_3$ und 55% Ge_2Ph_6 [§] (Gesamtmenge 4.8 g).

3.3.3.4 Darstellungsversuche für Polygermane mit n-Butanstruktur $\text{Ph}_3\text{MGePh}_2\text{GePh}_2\text{MPh}_3$

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktion von Ph_3MLi mit $\text{ClPh}_2\text{GeGePh}_2\text{Cl}$ (M:C, Si, Ge, Sn, Pb)

Man kühlt eine Lösung von 6.0 g (1.14×10^{-2} mol) $\text{ClPh}_2\text{GeGePh}_2\text{Cl}$ in 60 ml Ethersolvens (Dimethoxyethan: M=Ge; THF: M=C, Si, Sn, Pb) auf -70°C und tropft unter hochtourigem Rühren die berechnete Menge an Ph_3MLi -Lösung im Verlauf von 2 h zu. Im Anschluß an eine Nachreaktionszeit von 2 h in der Kälte wird unumgesetztes Ph_3MLi durch Zugabe von festem NH_4Cl protoniert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum (Rotationsverdampfer) extrahiert man den verbleibenden Rückstand mit CHCl_3 .

§: Produkte durch Massenspektrum und ²⁰⁷Pb-NMR-Spektrum (Vergleich mit der chem. Verschiebung einer authentischen $\text{Ph}_3\text{GePbPh}_3$ -Probe) identifiziert. Die Zusammensetzung des Gemischs wurde anhand der Elementaranalyse ermittelt.

aus der Hülse. Die auf ca. 20 ml konzentrierte Extraktlösung wird mit Petrolether versetzt und zur Vervollständigung der Fällung auf -30°C gekühlt. Die Aufarbeitung des Rohprodukts geschieht entsprechend den folgenden Einzelvorschriften.

Reaktion mit Ph_3CLi

Das Reaktionsprodukt stellt eine gelbe, amorphe Substanz dar, die ab 130°C unter Gasentwicklung schmilzt und eine extreme Löslichkeit in den meisten organischen Solvenzien besitzt. Massenspektrometrisch lassen sich Ph_3CH und $\text{ClPh}_2\text{GeGePh}_2\text{Cl}$ anhand ihrer Molekülpeaks und Fragmentierungsschemata als Niederschlagskomponenten identifizieren, während die zusätzlich auftretenden Fragmentionen (bis $m/e=900$) keine eindeutige Zuordnung gestatten. Lösungen des gelben Syntheseprodukts oxidieren sich bei längerem Stehen an Luft unter Abscheidung eines farblosen, schwerlöslichen Nds. von Octaphenyl-1,4-dioxa-2,3,5,6-tetragermacyclohexan. Nach Umkristallisation aus Benzol/Ether erhält man gut ausgebildete monokline Prismen des Germanium-analogen Dioxans. Fp: $222-224^{\circ}\text{C}$, (Lit.: $216-217^{\circ}\text{C}^{69}$).

Decaphenyl-1,4-disila-2,3-digermabutan $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{GePh}_2)_2\text{SiPh}_3$

(Reaktion mit Ph_3SiLi)

Fraktionierte Kristallisation des rohen Syntheseprodukts aus Benzol/Ether ergibt 3.9 g (66% bez. auf Ph_3SiLi) eines feinkörnigen Nds. von Si_2Ph_6 als erste Fraktion und anschließend 1.2 g (9%) quaderförmige Kristalle der Zusammensetzung $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{GePh}_2)_2\text{SiPh}_3 \cdot 2\text{PhH}$ (Fp: $350-353^{\circ}\text{C}$, Zers.). Bei Raumtemperatur erfolgt allmähliche, oberhalb von 50°C dagegen spontane Abgabe des Kristall-Benzols.

Massenspektrum (Probenheizung: 280°C , Ionisierungsenergie: 36 eV)
Ionen (m/e , %rel.Intensität): $\text{Ge}_2\text{Si}_2\text{Ph}_{10}^{+\cdot} = \text{M}^{+\cdot}$ (972, 2%), $\text{Ge}_2\text{SiPh}_7^+$ (713, 4%), $\text{Ge}_2\text{SiPh}_6^{+\cdot}$ (636, 15%), GeSiPh_5^+ (487, 40%), $\text{Ge}_2\text{Ph}_4^{+\cdot}$ (454, 2%), $\text{GeSiPh}_4^{+\cdot}$ (410, 3%), GePh_3^+ (305, 5%), SiPh_3^+ (259, 100%), GePh^+ (151, 6%), $\text{PhH}^{+\cdot}$ (78, 3%).

Decaphenyltetragerman $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GePh}_2)_2\text{GePh}_3$ (Reaktion mit Ph_3GeLi)

Aus der konzentrierten Extraktionslösung erhält man einen farblosen Nd. (Gemisch $\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{n-Ge}_4\text{Ph}_{10}$) und ein gelblich gefärbtes Filtrat, das beim Eindampfen ein gelbes Harz ergibt. Der Nd. wird wie im Falle der Darstellung von Ge_3Ph_8 (s.o.) mittels Vakuumsublimation von Ge_2Ph_6 befreit (4.9 g Sublimat=66% bez. auf Ph_3GeLi). Umkristallisation des als Sublimationsrückstand anfallenden Tetragermans aus Benzol/Ether liefert 2.4 g (17%) $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GePh}_2)_2\text{GePh}_3 \times 2\text{PhH}$ in Form abgeflachter Kristallquader (Fp: 350-353°C, Zers.; Lit.: 274-276°C⁶⁸). Die Kristalle zeigen ein der Dibenzol-Modifikation der homologen Si-Verbindung vergleichbares thermisches Verhalten.

Massenspektrum (Probenheizung: 270°C, Ionisierungsenergie: 36 eV)
Ionen (m/e, %rel.Intensität): $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}^{+} = \text{M}^{+}$ (1062, 5%), $\text{Ge}_3\text{Ph}_7^{+}$ (757, 33%), $\text{Ge}_3\text{Ph}_6^{+}$ (680, 27%), $\text{Ge}_2\text{Ph}_5^{+}$ (531, 32%), $\text{Ge}_2\text{Ph}_4^{+}$ (454, 3%), GePh_3^{+} (305, 100%), GePh_2^{+} (228, 2%), GePh^{+} (151, 5%), PhH^{+} (78, 7%).

Decaphenyl-1,4-distanna-2,3-digermabutan $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{GePh}_2)_2\text{SnPh}_3$
(Reaktion mit Ph_3SnLi)

Das Extraktionskonzentrat besteht aus einem gelben Nd. und einer braungefärbten Lösung, die nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum ein braunes, viskoses Öl liefert. Man kristallisiert den Nd. aus Benzol/Ether um, wobei 6.5 g (43%) farblose, quaderförmige Kristalle von $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{GePh}_2)_2\text{SnPh}_3 \times 2\text{PhH}$ erhalten werden. Die Kristalle werden oberhalb von 60°C durch Verlust des Kristall-Lösungsmittels opak und schmelzen bei 227-229°C. Aus der Mutterlauge scheiden sich auf Zusatz von Methanol 1.6 g (20% bez. auf Ph_3SnLi) Sn_2Ph_6 ab.

Beim vorsichtigen Eindunsten einer gesättigten CS_2 /Ether-Lösung der Viererkette bilden sich rhombische Kristalle der Zusammensetzung $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{GePh}_2)_2\text{SnPh}_3 \times 2\text{CS}_2$, die ihr Kristall- CS_2 schon bei Zimmertemperatur im Verlauf weniger Stunden abgeben.

Massenspektrum (Probenheizung: 250°C, Ionisierungsenergie: 36 eV)

Ionen (m/e, %rel.Intensität): $\text{Ge}_2\text{SnPh}_{10}^{+} = \text{M}^{+}$ (1154, 1%), $\text{Ge}_2\text{SnPh}_7^{+}$ (803, 10%), $\text{GeSn}_2\text{Ph}_6^{+}$ (772, 3%), $\text{Ge}_2\text{SnPh}_6^{+}$ (726, 13%), GeSnPh_5^{+} (577, 3%), $\text{Ge}_2\text{Ph}_5^{+}$ (531, 13%), GeSnPh_4^{+} (500, 3%), GeSnPh_3^{+} (423, 10%), SnPh_3^{+} (351, 12%), GePh_3^{+} (305, 100%), SnPh_2^{+} (274, 4%), GePh_2^{+} (228, 12%), SnPh^{+} (197, 21%), Ph_2^{+} (154, 18%), GePh^{+} (151, 10%).

Decaphenyl-1,4-diplumba-2,3-digermabutan $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$

(Reaktion mit Ph_3PbLi)

Durch Umkristallisation des Synthese-Rohprodukts aus CS_2 /Ether erhält man 12.3 g (81%) reines $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$, das bei 207-208°C unter Zersetzung schmilzt. Die Mutterlauge ergibt nach Einengen und Versetzen mit Methanol einen Nd. von 0.8 g (8% bez. auf Ph_3PbLi) Pb_2Ph_6 .

Massenspektrum (Probenheizung: 200°C, Ionisierungsenergie: 36 eV)

Ionen (m/e, %rel.Intensität): $\text{Ge}_2\text{PbPh}_7^{+}$ (893, 4%), GePbPh_5^{+} (665, 14%), $\text{Ge}_2\text{Ph}_6^{+}$ (607, 32%)[§], GePbPh_4^{+} (588, 5%), PbPh_3^{+} (439, 99%), GePh_4^{+} (382, 22%)[§], GePh_3^{+} (305, 100%), PbPh^{+} (285, 8%), GePh_2^{+} (228, 16%), Pb^{+} (208, 3%), Ph_2^{+} (154, 26%), GePh^{+} (151, 12%).

3.3.3.5 Synthesen im Bereich der Isobutan-analogen Polygermane

$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MR}$

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Trisgermylierungsreaktionen

mit Ph_3GeLi

1.10×10^{-2} mol RMCl_3 (bzw. Ge(II) -iodid) in 70 ml Dimethoxyethan werden unter den in Kap. 3.3.3.3 und 3.3.3.4 erläuterten Bedingungen^{§§} mit der stöchiometriegemäßen Menge einer Ph_3GeLi -Lösung (Darstellung ausgehend von 10.0 g Ge_2Ph_6) umgesetzt.

Nach Protolyse des Reaktionsgemischs mit NH_4Cl und Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum extrahiert man das rohe Syntheseprodukt mit Ether^{§§§} aus der Hülse. Anschließend wird mit Petroläther bis zur beginnenden Niederschlagsbildung versetzt, auf -30°C gekühlt und der abfiltrierte Nd. (I) entsprechend den nach-

§: Thermisches Zersetzungsprodukt

§§: Die Trisgermylierung von Ge(II) -iodid wird bei -40°C durchgeführt; bei tieferen Arbeitstemperaturen findet nur noch eine erheblich verlangsamte bzw. keine Umsetzung mehr statt.

§§§: Das Gernylierungsprodukt von MeSnCl_3 wird mit CHCl_3 extrahiert.

folgenden Anleitungen aufgearbeitet. Beim Eindampfen des Filtrats zur Trockene verbleiben in der Regel hochviskose Öle bzw. Harze, die in fast allen organischen Solvenzien extrem löslich sind und nicht zur Kristallisation gebracht werden können (vgl. Kap. 3.2.1.1). Der ungelöste Extraktionsrückstand enthält als organischen Bestandteil den Überwiegenden Teil des bei der Trisgermylierungsreaktion mitentstandenen Ge_2Ph_6 (II). Letzteres läßt sich mittels CHCl_3 -Extraktion isolieren.

Umsetzungen mit MeMCl_3

Reaktion mit MeCCl_3

Der Nd. (I) des intensiv gefärbten Ether-Extrakts besteht aus 0.5 g Ge_2Ph_6 . Weitere 7.2 g (insgesamt 77% bez. auf Ph_3GeLi) des Digermans (II) sind durch die CHCl_3 -Extraktion zugänglich.

Methyl-tris(triphenylgermyl)silan $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}$ (Reaktion mit MeSiCl_3)

Umkristallisation von I aus CS_2 /Ether ergibt 5.4 g (48%) stäbchenförmige Kristalle der Zusammensetzung $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMeCS}_2$. Die Kristalle wandeln sich oberhalb von 100°C in die solvutfreie Modifikation um und schmelzen bei $217\text{--}218^\circ\text{C}$.

Aus dem CHCl_3 -Extrakt gewinnt man durch Zusatz von Methanol 1.4 g (14% bez. auf Ph_3GeLi) Ge_2Ph_6 (II).

Massenspektrum (Probenheizung: 260°C , Ionisierungsenergie: 70 eV)
Ionen (m/e, %rel. Intensität): $\text{Ge}_3\text{Ph}_6^{+*}$ (680, 3%), $\text{Ge}_2\text{SiMePh}_6^{+}$ (651, 16%), $\text{Ge}_2\text{SiMePh}_5^{+*}$ (574, 18%), GeSiPh_5^{+} (487, 8%), GeSiMePh_4^{+} (425, 28%), GePh_3^{+} (305, 49%), SiPh_3 (259, 100%), GePh_2^{+*} (228, 4%), SiMePh_2^{+} (197, 92%), Ph_2^{+*} (154, 5%), GePh^{+} (151, 22%).

Methyl-tris(triphenylgermyl)german $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeMe}$ (Reaktion mit MeGeCl_3)

Entsprechende Arbeitsweise wie bei $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}$ führt zur Kri-

stallisation von 4.7 g (40%) $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeMexCS}_2$, das oberhalb 90°C sein Kristall-Lösungsmittel abgibt und einen Schmelzpunkt von $217-218^\circ\text{C}$ aufweist. (Lit.: $194-196^\circ\text{C}$ ³¹)).

Die CHCl_3 -Extraktion liefert 1.7 g (17% bez. auf Ph_3GeLi) Ge_2Ph_6 (II).

Aus einer Benzol-/Etherlösung der Titelverbindung erhält man gut ausgebildete Kristalle von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeMexPhH}$, die bei 130°C unter Abgabe des Kristall-Benzols opak werden und ebenfalls bei $217-218^\circ\text{C}$ schmelzen.

Massenspektrum (Probenheizung: 260°C , Ionisierungsenergie: 70 eV)
Ionen (m/e, %rel.Intensität): $\text{Ge}_4\text{MePh}_9^{+\bullet} = \text{M}^{+\bullet}$ (1000, 3%), $\text{Ge}_3\text{MePh}_6^{+}$ (695, 30%), $\text{Ge}_3\text{Ph}_6^{+\bullet}$ (680, 26%), Ge_3MePh_5 (618, 26%), $\text{Ge}_2\text{Ph}_5^{+}$ (531, 9%), $\text{Ge}_2\text{MePh}_4^{+}$ (469, 12%), GePh_3^{+} (305, 100%), GeMePh_2^{+} (242, 39%), $\text{GePh}_2^{+\bullet}$ (228, 6%), $\text{Ph}_2^{+\bullet}$ (154, 4%), GePh^{+} (151, 13%), PhH (78, 9%).

Methyl-tris(triphenylgermyl)stannan $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnMe}$ (Reaktion mit MeSnCl_3 , s.Fußnote S.49)

Man trennt durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Ether, wobei sich der Reihe nach 3.6 g (36% bez. auf Ph_3GeLi) Ge_2Ph_6 als mikrokristalliner Nd. und 2.0 g (17%) nadelförmig kristallisierendes $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnMe}$ abscheiden ($\text{Fp}: 237-238^\circ\text{C}$).

Eine aus reinem Benzol kristallisierte Probe des Stannans besitzt die Zusammensetzung $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnMexPhH}$ und schmilzt im Unterschied zur lösungsmittelfreien Modifikation bei $217-218^\circ\text{C}$. Das Kristall-Benzol wird oberhalb von 80°C abgegeben.

Massenspektrum (Probenheizung: 260°C , Ionisierungsenergie: 70 eV)
Ionen (m/e, %rel.Intensität): $\text{Ge}_3\text{SnMePh}_9^{+\bullet} = \text{M}^{+\bullet}$ (1046, 1%), $\text{Ge}_2\text{SnMePh}_6^{+}$ (741, 13%), $\text{Ge}_2\text{SnPh}_6^{+\bullet}$ (726, 5%), $\text{Ge}_2\text{Ph}_5^{+}$ (531, 6%), $\text{Ge}_2\text{MePh}_4^{+}$ (469, 7%), $\text{GeSnMePh}_3^{+\bullet}$ (438, 3%), GeSnPh_3^{+} (423, 11%), GeSnMePh_2^{+} (361, 7%), GeSnPh_2^{+} (346, 2%), GePh_3 (305, 100%), GeMePh_2^{+} (243, 26%), $\text{GePh}_2^{+\bullet}$ (228, 6%), SnPh^{+} (197, 14%), $\text{Ph}_2^{+\bullet}$ (154, 3%), GePh^{+} (151, 9%), $\text{PhH}^{+\bullet}$ (78, 9%).

Umsetzungen mit PhMCl_3

Reaktion mit PhCCl_3

Es werden 1.7 g eines orangefarbenen, amorphen Nds. (I) erhalten, der bei 70°C zusammensintert und anschließend kontinuierlich schmilzt. Im Massenspektrum treten Fragmentationen mit Massenzahlen bis $m/e \approx 900$ auf, die jedoch nicht in eindeutiger Weise zugeordnet werden können. Versuche zur Trennung des Nds. mittels Kristallisation und Säulenchromatographie (Trägermaterial: Al_2O_3 , SiO_2 ; verschiedene Laufmittel) blieben ohne Erfolg.

Das Hauptprodukt der Gernylierungsreaktion mit PhCCl_3 besteht aus 7.5 g (75% bez. auf Ph_3GeLi) Ge_2Ph_6 (II) (CHCl_3 -Extraktion).

Reaktion mit PhSiCl_3

Das Gernylierungsprodukt (I, 1.7 g) stellt eine amorphe, farblose Substanz dar mit einem Schmelzbereich von 100 - 150°C . Die beiden höchsten Fragmentationen im Massenspektrum, $\text{Ge}_2\text{SiPh}_7^+$ ($m/e=713$) und $\text{Ge}_2\text{SiPh}_6^{*+}$ ($m/e=636$), belegen, daß zumindest eine Bisgernylierung von PhSiCl_3 erfolgt ist. Aus dem amorphen Nd. ließen sich jedoch keine definierten Gernylsilane auf chromatographischem Wege bzw. durch Kristallisation abtrennen.

Mittels CHCl_3 -Extraktion werden 6.7 g (67% bez. auf Ph_3GeLi) Ge_2Ph_6 (II) isoliert.

2-Chlor-heptaphenyltrigerman $\text{Ph}_3\text{GeGePh(Cl)GePh}_3$ (Reaktion mit PhGeCl_3)

Man nimmt den amorphen, gelblichen Nd. (I ; 2.0 g, Fp ab 80°C) in Cyclopentan/Ether auf und kühlt auf -30°C , wobei sich 50 mg farbloser Kristalle von $\text{Ph}_3\text{GeGePh(Cl)GePh}_3$ abscheiden, die bei 231 - 233°C schmelzen. Einengen und Kühlen der filtrierte Lösung ergibt keine weiteren kristallinen Produkte mehr. Durch Eintragen von letzterer Lösung in Petrolether wird der amorphe Nd. zurück-erhalten (höchste Fragmentationen im Massenspektrum: Ge_3Ph_7^+ , $m/e=757$; $\text{Ge}_3\text{Ph}_6^{*+}$, $m/e=680$).

Die Ausbeute an extrahiertem Ge_2Ph_6 (II) beträgt 5.7 g (57% bez. auf Ph_3GeLi).

Massenspektrum (Probenheizung: 210°C , Ionisierungsenergie: 70 eV)
Ionen (m/e, %rel.Intensität): $\text{Ge}_3\text{Ph}_7\text{Cl}^{\bullet+} = \text{M}^{\bullet+}$ (792, 3%), Ge_3Ph_7^+ (757, 1%), Ge_2Ph_5^+ (531, 3%), $\text{Ge}_2\text{Ph}_4^{\bullet+}$ (454, 48%), GePh_3^+ (305, 100%), GePh_2Cl^+ (263, 2%), $\text{GePh}_2^{\bullet+}$ (228, 9%), $\text{Ph}_2^{\bullet+}$ (154, 3%), GePh^+ (151, 8%), $\text{PhH}^{\bullet+}$ (78, 7%).

Phenyl-tris(triphenylgermyl)stannan (Ph_3Ge)₃SnPh (Reaktion mit PhSnCl_3)

Durch Umkristallisation des gelben, semikristallinen Rohprodukts (I) aus Essigester gewinnt man 2.0 g (16%) farbloses, feinkristallines $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$ mit einem $\text{Fp} > 350^\circ\text{C}$.

Aus dem CHCl_3 -Extrakt werden 3.4 g (34% bez. auf Ph_3GeLi) Ge_2Ph_6 (II) erhalten.

Beim vorsichtigen Eindunsten einer Benzol/Ether-Lösung des Stannans bilden sich rhombische Kristallindividuen, die je nach Kristallisationsbedingungen annähernd cm-Größe erreichen können.

Massenspektrum (Probenheizung: 275°C , Ionisierungsenergie: 70 eV)
Ionen (m/e, %rel.Intensität): $\text{Ge}_2\text{SnPh}_7^+$ (803, 11%), $\text{Ge}_2\text{SnPh}_6^{\bullet+}$ (726, 36%), Ge_2Ph_5^+ (531, 11%), GeSnPh_3^+ (432, 16%), GePh_3^+ (305, 100%), $\text{GePh}_2^{\bullet+}$ (228, 7%), SnPh^+ (197, 15%), $\text{Ph}_2^{\bullet+}$ (154, 7%), GePh^+ (151, 8%).

Umsetzungen mit Ge(II)-iodid

Tris(triphenylgermyl)german (Ph_3Ge)₃GeH³¹)

Das hellbraune rohe Syntheseprodukt (I) wird aus Ether/Cyclohexan (Vol.4:1) umkristallisiert, wobei man 3.6 g (34%) farbloses, grobkristallines $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeH}$ erhält, das bei $176-180^\circ\text{C}$ unter Zersetzung schmilzt. (Lit.: 35%, $192-194^\circ\text{C}$ ³¹). Die Kristalle zerfallen an Luft schon nach kurzer Zeit unter Abgabe einer unbekannten Menge an Kristall-Ether. Beim vollständigen Eindampfen der filtrierten Etherlösung verbleibt eine ockerfarbene, amorphe Sub-

stanz, die insbesondere in Gegenwart von Sauerstoff zur Iodabspaltung neigt.

Die CHCl_3 -Extraktion ergibt lediglich 0.9 g (9% bez. auf Ph_3GeLi) $\text{Ge}_2\text{Ph}_6(\text{II})$.

Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeLi}$ mit PhBr

Man setzt $\text{Ge}(\text{II})$ -jodid entsprechend der Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeH}$ mit Ph_3GeLi in Dimethoxyethan um, wobei eine rotbraune Lösung von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeLi}$ entsteht. Anschließend fügt man überschüssiges Brombenzol zu, erwärmt auf Zimmertemperatur und rührt das Reaktionsgemisch über Nacht. Nach Protolyse mit NH_4Cl wird, wie für $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeH}$ beschrieben, aufgearbeitet. Das kristallisierte Reaktionsprodukt (I) besteht aus reinem $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeH}$ (Ausbeute: 32%).

Darstellung von Phenyl-tris(triphenylgermyl)german $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GePh}$

Ein Reaktionsgemisch von 5.0 g (4.90×10^{-3} mol) $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeCl}$ in überschüssiger PhMgBr -Lösung (Darstellung aus 13.0 g PhBr und 2.0 g Mg in 60 ml THF) wird 24 h zum Sieden erhitzt. Zur Hydrolyse gießt man anschließend auf Eis/ NH_4Cl und extrahiert die erhaltene wässrige Lösung mit Benzol. Nach Einengen der über Na_2SO_4 getrockneten organischen Phase wird mit Petrolether versetzt und zur Vervollständigung der Fällung auf -30°C gekühlt. Umkristallisation aus Essigester ergibt 3.8 g (73% bez. auf das Chlorid) reines $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GePh}$. $\text{Fp} > 350^\circ\text{C}$.

Massenspektrum (Probenheizung: 280°C , Ionisierungsenergie: 70 eV)
Ionen (m/e, %rel.Intensität): Ge_3Ph_7^+ (757, 14%), $\text{Ge}_3\text{Ph}_6^{*+}$ (680, 30%), Ge_2Ph_5^+ (531, 14%), $\text{Ge}_2\text{Ph}_4^{*+}$ (454, 2%), GePh_3^+ (305, 100%), GePh_2^{*+} (228, 15%), Ph_2^{*+} (154, 5%), GePh^+ (151, 26%), PhH^{*+} (78, 6%).

3.3.3.6 In situ-Reaktionen mit Mg bzw. Li

In situ-Grignard-Reaktionen mit PhCCl_3 , Ph_3GeCl und Mg

Die in situ-Reaktionen mit Mg wurden mit folgenden Reaktionsansätzen bestritten:

- A: 30.0 g (8.84×10^{-2} mol) Ph_3GeCl , 2.2 g (9.05×10^{-2} g-Atom) Mg,
 5.7 g (2.92×10^{-2} mol) PhCCl_3
 B: 20.0 g (5.89×10^{-2} mol) Ph_3GeCl , 3.4 g (1.40×10^{-2} g-Atom) Mg,
 3.8 g (1.94×10^{-2} mol) PhCCl_3 , 14.8 g (7.88×10^{-2} mol) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

Zu einem Gemisch aus Ph_3GeCl und Mg in THF (A=B=50 ml) tropft man in der Siedehitze eine Lösung von PhCCl_3 (A) bzw. $\text{PhCCl}_3/\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (B) in THF (A=15 ml, B=50 ml) unter Rühren zu. Im Anschluß an eine Nachreaktionszeit von 20 h wird mit $\text{H}_2\text{O}/\text{Eis}/\text{NH}_4\text{Cl}$ hydrolysiert. Den gebildeten Nd. behandelt man der Reihe nach mit verd. NH_4Cl -Lösung, H_2O sowie Methanol und trocknet ihn im Vakuumexsiccator (Nd.I). Die wässrige Hydrolyse-Lösung wird mit Benzol extrahiert und die über Na_2SO_4 getrocknete organische Phase stark eingengt. Nach Zusatz von Methanol und Kühlen auf 0°C erhält man einen weiteren Nd. (Nd.II). Zur Aufarbeitung der beiden Rohprodukte wird im Falle von Nd.I mit CHCl_3 aus der Hülse extrahiert, während Nd.II durch Kristallisation aus Benzol/Ether getrennt wird. Die erzielten Ausbeuten an reinen Reaktionsprodukten betragen (bez. auf Ph_3GeLi):

- A: 24.3 g (81%) Ph_3GeCl (aus Nd.I und II), 2.8 g (10%) $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{O}$ aus Nd.II)
 B: 11.8 g (66%) Ge_2Ph_6 (aus Nd.I), 3.0 g (15%) Ph_3GeCl (aus Nd.II),
 0.4 g (2%) $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{O}$ (aus Nd.II)

Tetrakis(trimethylgermyl)german $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{Ge}$ (In situ-Reaktion mit Me_3GeCl , GeCl_4 und Li)

Man versetzt ein gerührtes Reaktionsgemisch aus 25.0 g (1.63×10^{-1} mol) Me_3GeCl und 2.9 g (4.18×10^{-1} g-Atom) zerkleinertem Li-Draht in 50 ml THF mit ungefähr 5 ml einer Lösung von 7.3 g (3.41×10^{-2} mol) GeCl_4 in 40 ml THF. Nach ca. 1/2 h setzt eine

exotherme Reaktion unter Dunkelfärbung des Reaktionsansatzes ein. Nun fügt man die restliche GeCl_4 -Lösung tropfenweise zu und rührt anschließend noch 48 h bei Raumtemperatur. Das entstandene schwarze Reaktionsgemisch wird mit $\text{Eis}/\text{NH}_4\text{Cl}$ hydrolysiert, wobei sich ein amorpher, schwarzbrauner Nd. von 2,1 g (85% bez. auf GeCl_4) elementaren Germaniums absetzt. Man extrahiert die wässrige Lösung mit Benzol und dampft die Na_2SO_4 -getrocknete organische Phase zur Trockene ein. Zurück bleibt ein gelbes Öl, das im Ölpumpenvakuum (Badtemperatur: 80°C) destilliert wird. Dabei erhält man eine farblose Flüssigkeit als 1. Fraktion und anschließend eine farblose Festsubstanz in Form wachsartiger Kristallblättchen. Redestillation des flüssigen Produkts im Wasserstrahlvakuum ergibt 1,6 g eines im Bereich von $109\text{--}119^\circ\text{C}$ (17 Torr) siedenden, viskosen Öls ($n_D^{21.5}=1.5309$), das bei etwa -20°C erstarrt. Nach Massenspektrum (Fragmentation mit höchster Massenzahl: Ge_4Me_9^+ , $m/e=429$), IR-Spektrum ($\nu(\text{Ge-H})=1946\text{ cm}^{-1}$) und Elementaranalyse handelt es sich hierbei um verunreinigtes $(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{GeH}$.

Das Massenspektrum der Festsubstanz stimmt mit den für $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{Ge}$ bestimmten Literaturdaten¹⁵⁾ überein; ^1H -NMR-Spektrum und Elementaranalyse belegen indessen, daß keine reine Verbindung vorliegt. Eine Abtrennung der Begleitkomponenten durch Umkristallisation (Acetonitril) bzw. Sublimation (10^{-2} Torr, Badtemperatur: 80°C) gelang nicht.

Massenspektrum[§] (Probenheizung: 20°C , Ionisierungsenergie: 70 eV)
Ionen (m/e , %rel.Intensität): $\text{Ge}_5\text{Me}_{12}^{*+}$ (544, m), $\text{Ge}_5\text{Me}_{11}^{*+}$ (529, h), $\text{Ge}_4\text{Me}_9^{*+}$ (425, h), $\text{Ge}_4\text{Me}_8^{*+}$ (410, m), $\text{Ge}_4\text{Me}_7^{*+}$ (395, l), $\text{Ge}_3\text{Me}_7^{*+}$ (323, m), $\text{Ge}_3\text{Me}_6^{*+}$ (308, l), $\text{Ge}_2\text{Me}_5^{*+}$ (220, m), $\text{Ge}_2\text{Me}_4^{*+}$ (206, l), $\text{Ge}_2\text{Me}_3^{*+}$ (191, m), GeMe_3^{*+} (119, h), GeMe^{*+} (89, l).

3.3.3.7 Isolierung von Polygermanen als Nebenprodukte der Grignardsynthese von GePh_4

Entsprechend einer Vorschrift von GLOCKLING und HOOTON⁹⁾ setzt man GeCl_4 mit einer vom Mg-Überschuß befreiten PhMgBr -Lösung in THF zu GePh_4 um. Nach Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure schei-

§: Entsprechend den Literaturangaben¹⁵⁾ konnte wegen der hohen Flüchtigkeit der Verbindung kein konstanter Ionenstrom erzielt werden. In Anlehnung an die von GLOCKLING et al. verwendete Intensitätsbezeichnung werden daher die rel. Intensitätswerte mit h(igh), m(edium) und l(ow) angegeben.

det sich der größte Teil von gebildetem GePh_4 ab. Zur Vervollständigung der Fällung kühlt man die organische Phase noch mehrere Tage auf -30°C . Die filtrierte Lösung wird zur Trockene eingedampft und der gelbe Rückstand aus CHCl_3 /Ether umkristallisiert. Der kristallisierte farblose Nd. besteht aus einem Gemisch von GePh_4 , Ge_2Ph_6 und Ge_3Ph_8 , das durch fraktionierte Sublimation im Ölpumpenvakuum ($\approx 10^{-2}$ Torr) getrennt werden kann. Bezüglich $\text{Ge}_n\text{Ph}_{2n+2}$ ergeben sich dabei folgende Resultate (Ausbeute bez. auf GeCl_4) für die Nachfällung:

- n=1: $T_{\text{subl.}} = 170^\circ\text{C}$ (Badtemperatur), 2%; (Hauptfällung: 75%)
n=2: $T_{\text{subl.}} = 190^\circ\text{C}$, 2%
n=3: $T_{\text{subl.}} = 210^\circ\text{C}$, 3%

3.3.4 Züchtung von Einkristallen der phenylierten Polygermane

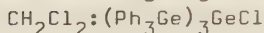
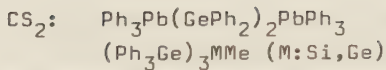
Die für die röntgenographische Vermessung benötigten Einkristalle wurden sämtlich nach der Methode der Lösungsmitteldiffusion gewonnen. Als geeignetes Diffusionsmittel erwies sich der leichtflüchtige Ether, in dem nahezu alle phenylierten Polygermane bei Zimmertemperatur schwerlöslich sind.

Zur Kristallzüchtung hat sich die folgende Arbeitsweise bewährt: Man bereitet bei Zimmertemperatur eine nahezu gesättigte Lösung des Polygermans (Lösungsmittel s.u.) und filtriert in eine Kristallisierschale. Im Falle einsetzender Niederschlagsbildung an der Glaswand muß verdünnt und erneut filtriert werden. Anschließend wird das Kristallisationsgefäß in einen schwach belüfteten Exsiccator gestellt, dessen Boden etwa 3-5 cm hoch mit Ether bedeckt ist. Durch Eindiffundieren des Etherdampfes in die Polygerman-Lösung bilden sich nach 1-5 tägigem erschütterungsfreiem (!) Stehen Kristalle von geeigneter Qualität. Die Kristalle werden günstigerweise mit Hilfe eines dünn geschliffenen Mikrospatels aus der Lösung isoliert[§] und mit wenigen Tropfen Ether gewaschen, um anhaftende Mutterlauge zu entfernen.

Als Lösungsmittel wurden verwendet:

- Benzol: $\text{Ph}_3\text{GeMPh}_2\text{GePh}_3$ (M: Si, Ge)
 $\text{Ph}_3\text{M}(\text{GePh}_2)_2\text{MPh}_3$ (M: Si, Ge, Sn)
 $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MR}$ (MR: SnMe, GePh, SnPh)

§: Filtration führt häufig zum Zusammenkleben der Kristallindividuen



3.3.5 Analytische Hilfsmittel

Die massenspektrometrischen Untersuchungen erfolgten am Spektrometer CH4 der Fa. VARIAN MAT (Ionisation durch Elektronenstoß). C-, H- und Cl-Analysen wurden im mikrochemischen Labor des Instituts für Organische Chemie durchgeführt. Als Bestimmungsmethode des Ge-Gehalts diente die Neutronenaktivierungsanalyse (Max Planck-Institut für Chemie, Mainz). Die Messung der Schmelzpunkte geschah am Schmelzpunktmikroskop der Fa. REICHERT (Werte unkorrigiert). Gehalte an Kristall-Lösungsmittel wurden an der Thermo- waage TG 750 der Fa. STANTON REDCROFT bestimmt.

3.3.6 Übersicht über die synthetisierten Germanium-Aliphaten

In Tab.11 sind die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Polygermane zusammengefaßt, soweit es sich um neue bzw. nach eigenen Synthesekonzepten dargestellte Verbindungen handelt[§]. Die Analysenwerte gelten jeweils für die von Kristall-Lösungsmittel befreite Substanz.

§: Ausnahmen bilden die Propane $\text{Ph}_3\text{GeMPh}_2\text{GePh}_3$, wobei jedoch im Falle von $\text{M}=\text{Ge}^{30),47)}$ unter geänderten Reaktionsbedingungen umgesetzt wurde. Für $\text{M}=\text{Si}^{21)}$ ist keine Arbeitsvorschrift von den Autoren angegeben.

Tabelle 11: Übersicht über die dargestellten Polygermane

Summenformel	Strukturformel	Fp/°C (Literaturwert)	% C	Analysenwerte % H % Ge (berechnet)		% Cl
Propane						
C ₄₂ H ₃₅ Ge ₃ Cl	Ph ₃ GeGePh(Cl)GePh ₃	231-233 ^o	63.62 (63.62)	4.51 (4.45)	27.1 (27.5)	4.37 (4.47)
C ₄₈ H ₄₀ Ge ₂ Si	Ph ₃ GeSiPh ₂ GePh ₃	294-295 ^o (166-167 ^o) ²¹⁾	72.83 (72.97)	5.20 (5.10)	18.6 (18.4)	
C ₄₈ H ₄₀ Ge ₃	Ph ₃ GeGePh ₂ GePh ₃	294-295 ^o (247-248 ^o ; ³⁰⁾ 294-295 ^o ⁴⁷⁾	69.09 (69.08)	4.92 (4.83)	26.1 (26.1)	
n-Butane						
C ₆₀ H ₅₀ Ge ₂ Si ₂	Ph ₃ SiGePh ₂ GePh ₂ SiPh ₃	350-353 ^o (Zers.)	73.71 (74.11)	5.17 (5.18)	14.9 (14.9)	
C ₆₀ H ₅₀ Ge ₄	Ph ₃ GeGePh ₂ GePh ₂ GePh ₃	350-353 ^o (Zers.) (274-276 ^o) ⁶⁸⁾	67.90 (67.90)	4.73 (4.75)	27.2 (27.4)	
C ₆₀ H ₅₀ Ge ₂ Sn ₂	Ph ₃ SnGePh ₂ GePh ₂ SnPh ₃	227-229 ^o	62.42 (62.47)	4.35 (4.37)	12.5 (12.6)	
C ₆₀ H ₅₀ Ge ₂ Pb ₂	Ph ₃ PbGePh ₂ GePh ₂ PbPh ₃	207-208 ^o (Zers.)	54.22 (54.16)	3.77 (3.79)	10.9 (10.9)	
Isobutane						
C ₅₄ H ₄₅ Ge ₄ Cl	(Ph ₃ Ge) ₃ GeCl	237-239 ^o (Zers.)	63.56 (63.60)	4.59 (4.45)	28.7 (28.4)	3.88 (3.48)
C ₅₅ H ₄₈ Ge ₃ Si	(Ph ₃ Ge) ₃ SiMe	217-218 ^o	68.86 (69.18)	4.96 (5.07)	23.1 (22.8)	
C ₅₅ H ₄₈ Ge ₄	(Ph ₃ Ge) ₃ GeMe	217-218 ^o (194-196 ^o) ³¹⁾	66.19 (66.10)	4.82 (4.84)	29.1 (29.0)	
C ₅₅ H ₄₈ Ge ₃ Sn	(Ph ₃ Ge) ₃ SnMe	217-218 ^o ; 237-238 ^o a)	62.99 (63.19)	4.56 (4.63)	20.7 (20.8)	
C ₆₀ H ₅₀ Ge ₄	(Ph ₃ Ge) ₃ GePh	>350 ^o	68.18 (67.90)	4.95 (4.75)	27.7 (27.4)	
C ₆₀ H ₅₀ Ge ₃ Sn	(Ph ₃ Ge) ₃ SnPh	>350 ^o	64.98 (65.07)	4.57 (4.55)	20.1 (19.7)	

a) Die Substanz kristallisiert in 2 Modifikationen mit unterschiedlichen Schmelzpunkten

4. Analyse der Molekül- und Kristallstrukturen

4.1 Kristalldaten der untersuchten Polygermane

Mit Ausnahme von $\text{Ph}_3\text{GeGePh}(\text{Cl})\text{GePh}_3$ wurden von sämtlichen synthetisierten Phenylpolygermanen Kristalle mit Einkristallqualität gewonnen. Die Kristallauslese erfolgte durch optische Überprüfung am Polarisationsmikroskop und anschließender röntgenographischer Untersuchung am Weissenberg-Goniometer[§]. In den meisten Fällen gestattete die Analyse der Weissenberg-Filmaufnahmen anhand der Symmetriebeziehungen und systematischen Auslöschungen im reziproken Gitter die Bestimmung der Raumgruppe sowie der groben Elementarzellenparameter. Die genauen Gitterkonstanten wurden am automatischen Vierkreisdiffraktometer bestimmt (automatische Zentrierung von 15-25 hochindizierten Reflexen im Vor- und Rückstrahlungsbereich und "least-squares"-Verfeinerung). Tab.12 gibt eine Übersicht über die gemessenen Kristalldaten.

§: HUBER DIFFRAKTIONSTECHNIK GMBH, Rimsting

Tabelle 12: Kristalldaten der röntgenographisch untersuchten Polygermane

Verbindung	Kristall- system	Raum- Gruppe	a/pm	b/pm	c/pm	α/Grad	β/Grad	γ/Grad	$V \times 10^6$ /pm ³	Mol- masse	Z	$d_{\text{hkl}}^{\text{calc}}$ (d_{exp})	ρ /g·cm ⁻³
Ph ₃ GeSiPh ₂ GePh ₃	orthorhomb.	Pbca	1002,9(4)	2087,9(3)	3810,4(4)				7979	790,12	8	1,32(1,30(2))	
Ph ₃ GeGePh ₂ GePh ₃	orthorhomb.	Pbca	1003,6(3)	2089,4(6)	3816,6(10)				8003	934,62	8	1,39(1,37(2))	
Ph ₃ Si(GePh ₂) ₂ SiPh ₃	monoklin	P2 ₁ /n	1159,3(2)	1886,8(2)	2321,4(2)		90,06(1)		5078	972,42	4	1,27 ^{b)}	
Ph ₃ Si(GePh ₂) ₂ SiPh ₃ x2PhH	triklin	P1	1039,8(4)	1135,0(2)	1355,0(2)	108,70(2)	93,34(2)	101,40(2)	1472	1128,65	1	1,27(1,27(2))	
Ph ₃ Ge(GePh ₂) ₂ GePh ₃ x2PhH	triklin	P1	1121,4(10)	1112,5(2)	1324,1(2)	76,62(3)	71,48(4)	78,40(2)	1509	1217,65	1	1,34(1,32(2))	
Ph ₃ Sn(GePh ₂) ₂ SnPh ₃ x2PhH	triklin	P1	1126,2(2)	1142,7(3)	1339,0(3)	93,65(2)	97,76(2)	114,72(2)	1537	1309,85	1	1,42(1,41(1))	
Ph ₃ Pb(GePh ₂) ₂ PbPh ₃	triklin	P1	1027 (2)	1079 (1)	1333 (2)	86,9 (1)	72,8 (1)	75,6 (2)	1283	1330,62	1	1,72(1,71(2))	
(Ph ₃ Ge) ₃ SiMe ₃ CS ₂	monoklin	P2 ₁ /n	1324,4(2)	2217,2(3)	1802,6(3)		107,87(2)		5038	1030,99	4	1,36(1,35(2))	
(Ph ₃ Ge) ₃ GeMe ₃ CS ₂	monoklin	P2 ₁ /n	1329,4(2)	2221,4(2)	1806,8(2)		107,78(1)		5080	1075,49	4	1,41(1,41(1))	
(Ph ₃ Ge) ₃ SnMe ₃ PhH	monoklin	P2 ₁ /n	1359,5(2)	2251,8(2)	1805,8(3)		107,93(1)		5260	1123,56	4	1,42(1,41(2))	
(Ph ₃ Ge) ₃ GePh	monoklin	P2 ₁ /n	1311,9(2)	1940,2(2)	1982,8(2)		95,54(1)		5073	1061,42	4	1,40(1,39(1))	
(Ph ₃ Ge) ₃ SnPh	monoklin	P2 ₁ /c	1340,4(2)	1966,5(3)	1908,3(3)		91,70(1)		5028	1107,52	4	1,46(1,45(1))	
(Ph ₃ Ge) ₃ Ge(1x)/2Cl ₂ Cl ₂ ^{c)}	monoklin	P2 ₁ /c	1752,4(2)	1153,7(2)	2534,0(4)		109,89(2)		4818	1062,23	4	1,46(1,45(1))	

a): Schwebemethode in Thioleischer Lösung

b): Die experimentelle Dichte konnte nicht bestimmt werden

c): Kristallisationsmittelgehalt anhand der exp. Dichte bestimmt

4.2 Diskussion der Molekül- und Kristallstrukturen

4.2.1 Octaphenyltrigerman

Der folgenden Strukturbeschreibung liegt der in Tab.13 dargestellte Atomparametersatz für das orthorhombisch kristallisierte Octaphenyltrigerman (Raumgruppe Pbca) zugrunde.

Tabelle 13: Atomparameter der Ge- und C-Atome von Ge_3Ph_8 [§]

ATOM	X	Y	Z	U
GE1	0.4692(1)	-0.07794(5)	0.38995(3)	
GE2	0.5169(1)	0.01492(5)	0.35338(3)	
GE3	0.5251(1)	0.10990(5)	0.37739(3)	
C1	0.3608(11)	-0.1367(5)	0.3608(2)	0.059(2)
C2	0.4396(15)	-0.1976(7)	0.3512(3)	0.099(4)
C3	0.3254(14)	-0.2382(7)	0.3288(4)	0.105(4)
C4	0.2144(15)	-0.2148(7)	0.3190(3)	0.104(4)
C5	0.1625(15)	-0.1605(7)	0.3276(3)	0.103(4)
C6	0.2622(13)	-0.1206(5)	0.3489(3)	0.077(3)
C7	0.3681(9)	-0.0590(4)	0.4318(2)	0.050(2)
C8	0.2716(11)	-0.1002(5)	0.4439(2)	0.064(3)
C9	0.2035(13)	-0.0874(6)	0.4763(3)	0.087(4)
C10	0.2363(13)	-0.0359(6)	0.4935(3)	0.081(3)
C11	0.3254(14)	0.0059(6)	0.4827(3)	0.091(4)
C12	0.3955(11)	-0.1051(5)	0.4517(3)	0.067(3)
C13	0.5360(10)	-0.1170(4)	0.4036(2)	0.056(2)
C14	0.5673(12)	-0.1259(5)	0.4386(3)	0.071(3)
C15	0.7869(15)	-0.1534(7)	0.4491(4)	0.113(5)
C16	0.8790(16)	-0.1718(7)	0.4251(4)	0.108(4)
C17	0.5474(17)	-0.1647(7)	0.3887(4)	0.117(5)
C18	0.7253(13)	-0.1396(5)	0.3782(3)	0.081(3)
C19	0.5286(9)	-0.0226(4)	0.3164(2)	0.044(2)
C20	0.7632(10)	-0.0097(5)	0.3122(2)	0.057(2)
C21	0.8373(12)	-0.0406(5)	0.2872(2)	0.068(3)
C22	0.7812(11)	-0.0864(5)	0.2668(2)	0.066(3)
C23	0.5477(11)	-0.1007(5)	0.2693(2)	0.063(3)
C24	0.5711(12)	-0.0696(4)	0.2948(2)	0.051(2)
C25	0.3458(9)	0.0431(4)	0.3322(2)	0.047(2)
C26	0.3301(11)	0.0472(5)	0.2965(3)	0.065(3)
C27	0.2087(12)	0.0687(5)	0.2825(3)	0.077(3)
C28	0.1047(12)	0.0841(5)	0.3041(3)	0.069(3)
C29	0.1212(12)	0.0799(5)	0.3401(3)	0.068(3)
C30	0.2611(12)	0.0597(4)	0.3537(2)	0.052(2)
C31	0.5081(9)	0.1553(4)	0.4103(2)	0.047(2)
C32	0.3964(10)	0.1875(4)	0.3975(2)	0.055(2)
C33	0.3110(12)	0.2198(5)	0.4214(3)	0.073(3)
C34	0.3391(12)	0.2184(5)	0.4555(3)	0.073(3)
C35	0.4465(12)	0.1875(5)	0.4689(3)	0.081(3)
C36	0.5343(12)	0.1548(5)	0.4456(2)	0.057(2)
C37	0.7925(12)	0.0955(4)	0.4019(2)	0.056(2)
C38	0.8485(11)	0.0335(5)	0.4057(3)	0.069(3)
C39	0.9758(14)	0.0295(7)	0.4241(3)	0.098(4)
C40	1.0291(15)	0.0803(7)	0.4359(4)	0.105(4)
C41	0.9828(15)	0.1404(7)	0.4340(4)	0.110(5)
C42	0.8555(12)	0.1486(6)	0.4167(3)	0.078(3)
C43	0.6617(9)	0.1627(4)	0.3359(2)	0.047(2)
C44	0.7831(15)	0.1859(7)	0.3300(4)	0.109(5)
C45	0.5049(19)	0.2255(8)	0.3001(4)	0.130(6)
C46	0.7796(13)	0.2374(6)	0.2765(3)	0.088(4)
C47	0.5990(16)	0.2073(6)	0.2798(4)	0.110(5)
C48	0.5718(15)	0.1705(7)	0.3106(3)	0.103(4)

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
GE1	0.0495(6)	0.0490(6)	0.0467(5)	0.0021(5)	0.0120(5)	0.0033(5)
GE2	0.0380(5)	0.0504(6)	0.0388(5)	0.0016(4)	0.0047(4)	0.0005(5)
GE3	0.0394(5)	0.0544(6)	0.0407(5)	0.0027(5)	-0.0002(4)	-0.0038(5)

§ : Anisotrope Temperaturfaktoren in der analytischen Form:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + 2U_{12}hk + 2U_{13}hl + 2U_{23}kl + U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + 2U_{12}hk + 2U_{13}hl + 2U_{23}kl)]$$

4.2.1.1 Molekülstruktur von Octaphenyltrigerman

Abb.2 vermittelt einen Eindruck vom Molekülbau der Trigermanmolekel.

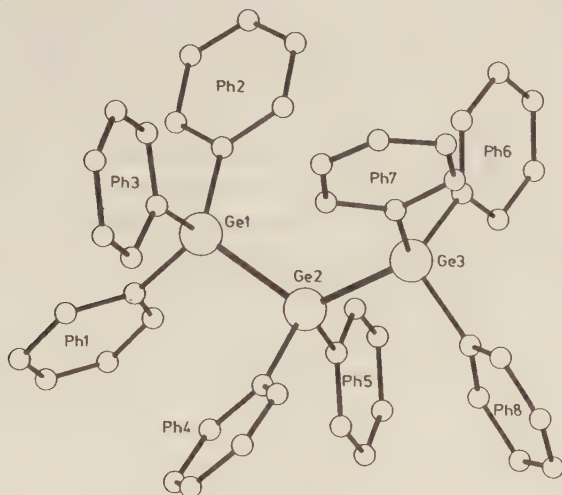


Abbildung 2: Molekülplot von Octaphenyltrigerman

Schon das einfache Kugel- Stab-Modell macht deutlich, daß bedingt durch die Anordnung der Phenylsubstituenten (Ph_1 :C1-C6, Ph_2 :C7-C12, etc.) eine nahezu perfekte räumliche Abschirmung der Schweratomkette resultiert. Nach dem Kalottenmodell ergibt sich dadurch für Octaphenyltrigerman angenäherte Rotationsellipsoid-Gestalt (s.Abb.3).



Abbildung 3: Kalottenplot von Octaphenyltrigerman

Konformation und Phenylgruppenverdrillung (s.Tab.14)

Entlang der Ge-Ge-Ge-Kette ist innerhalb eines Toleranzbereichs von $\pm 10^\circ$ durchgehend gestaffelte Konformation realisiert (s.Abb.4). Die Phenylgruppen an Ge1 und Ge2 sind bei vergleichbarer Steilheit jeweils propellerartig, d.h. einsinnig gegenüber der Ge1-Ge2-Bindungsachse verdreht. Innerhalb der an Ge3 gebundenen Phenylsubstituenten erfolgt dagegen eine sukzessive Änderung der Verdrehungsrichtung, wobei die Ringebene von Ph7 Parallelstellung zur Schweratomachse einnimmt, während Ph6 und Ph8 mit unterschiedlicher Steilheit in negativer bzw. positiver Richtung gegen die Ge2-Ge3-Bindung verdreht sind.

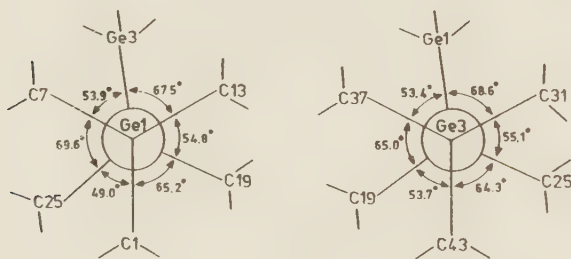


Abbildung 4: Quantitative Analyse der Kettenkonformation von Octaphenyltrigerman

Bindungswinkel und Bindungslängen (s.Tab.15)

Entsprechend den Bindungsverhältnissen in 1,4-Diiodoctaphenyl-tetragerman⁴⁸⁾ und 2,2-Dimethylhexaphenyltrigerman⁴⁷⁾ weicht der Ge-Ge-Ge-Winkel in signifikanter Weise von der Tetraeder-geometrie ab und liegt mit $121.3(1)^\circ$ in der Nähe des für $\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_2\text{GePh}_3$ bestimmten Wertes von $120.3(1)^\circ$. Wie in Kap.1.5 erwähnt, ist die genannte Winkelaufweitung unter dem Aspekt einer sterisch günstigen gegenseitigen Ausrichtung der 1,3-benachbarten Phenylgermylgruppen zu verstehen. Die Knordnung der Phenylsubstituenten um die Ge-Atome entspricht hingegen bei einem mittleren C-Ge-C-Winkel von 108.8° weitgehend einer Tetraederanordnung. Die Ge-Ge-C-Winkelwerte weisen eine große Schwan-

kungsbreite (101.8(3)-116.1(4)⁰) auf und betragen im Mittel 108.7⁰. Eine Systematik in stereochemischer Hinsicht bezüglich der teilweise erheblichen Abweichungen vom Tetraederwinkel läßt sich jedoch nicht erkennen. Als mögliche Ursache für letztere Winkeldeformationen können intermolekulare Wechselwirkungen geltend gemacht werden¹¹²⁾.

Die beiden Ge-Ge-Bindungsabstände sind mit 243.8(2) bzw. 244.1(2) pm nur unwesentlich voneinander verschieden und liegen innerhalb des bisher bei acyclischen Phenylpolygermanen aufgetretenen Toleranzbereichs von 243-246 pm (vgl. Kap. 1.5). Der mittlere Ge-C-Abstand ergibt sich zu 196.0 pm, wobei die einzelnen Meßwerte von 193.5-198.6 pm reichen. Unter Berücksichtigung der durchschnittlichen Standardabweichung von 1 pm bewegen sich letztere Abstandsdaten jedoch im Normalbereich für die Ge-C-Bindung (195-200 pm)¹¹³⁾.

Tabellé 14: Torsionswinkel mit Standardabweichungen zur Analyse von Phenylgruppenverdrillung und Konformation

Phenylgruppenverdrillung			Konformation			
Phenylring	Torsionswinkel/Grad		Torsionswinkel/Grad	Torsionswinkel/Grad		
Ph1/C1-C6	Ge2Ge1-C1C6	-62.7(10)	C1Ge1-Ge2C19	-65.2(5)	C19Ge2-Ge3C31	173.1(5)
Ph2/C7-C12	-C7C12	-41.4(10)	-Ge2C25	49.0(5)	-Ge3C37	-65.0(5)
Ph3/C13-C18	-C13C18	-59.2(10)	-Ge2Ge3	172.5(4)	-Ge3C43	53.7(5)
Ph4/C19-C24	Ge1Ge2-C19C24	62.8(8)	C7Ge1-Ge2C19	176.2(5)	C25Ge2-Ge3C31	55.1(5)
Ph5/C25-C30	-C25C30	58.1(9)	-Ge2C25	-69.6(5)	-Ge3C37	177.1(5)
Ph6/C31-C36	Ge2Ge3-C31C32	-70.1(9)	-Ge2Ge3	53.9(4)	-Ge3C43	-64.3(5)
Ph7/C37-C42	-C37C38	0.1(11)	C13Ge1-Ge2C19	54.8(5)	Ge1Ge2-Ge3C31	-68.6(4)
Ph8/C43-C48	-C43C48	43.5(10)	-Ge2C25	169.0(5)	-Ge3C37	53.4(4)
			-Ge2Ge3	-67.5(4)	-Ge3C43	172.1(3)

Tabelle 15: Bindungslängen und Bindungswinkel mit Standardabweichungen

Abstände/pm	Winkel	/Grad	Winkel	/Grad
Ge1-Ge2 243.8(2)	Ge1-Ge2-Ge3	121.3(1)	C1-Ge1-C7	107.6(5)
Ge2-Ge3 244.1(2)	Ge1-Ge2-C19	101.8(3)	-C13	111.3(5)
<u>Ge-Ge</u> 244.0	-C25	107.4(3)	C7-Ge1-C13	108.5(5)
Ge1-C1 196.2(11)	Ge2-Ge1-C1	106.3(4)	C19-Ge2-C25	108.7(4)
Ge1-C7 193.6(10)	-C7	114.5(3)	C31-Ge3-C37	106.4(5)
Ge1-C13 193.5(11)	-C13	108.7(4)	-C43	110.8(4)
Ge2-C19 196.4(10)	Ge2-Ge3-C31	111.5(3)	C37-Ge3-C43	108.3(5)
Ge2-C25 198.6(10)	-C37	116.1(4)	<u>C-Ge-C</u>	108.8
Ge3-C31 196.5(10)	-C43	103.8(3)		
Ge3-C37 194.8(11)	Ge3-Ge2-C19	109.9(3)		
Ge3-C43 196.3(10)	-C25	107.2(3)		
<u>Ge-C</u> 196.0	<u>Ge-Ge-C</u>	108.7		
<u>C-C</u> 138(2)				

4.2.1.2 Kristallstruktur von Octaphenyltrigerman[§]

Abb.5 zeigt einen Elementarzellschnitt der Kristallstruktur mit Projektion in die y,z-Ebene. Zur Veranschaulichung der relativen Molekülanordnung sind die x-Höhen der zentralen Ge-Atome eingezeichnet. Die das vollständig beschriftete Trigermanmolekül (I) koordinierenden Nachbarmolekülen tragen die Bezeichnungen A,B,B',C,D und D'.

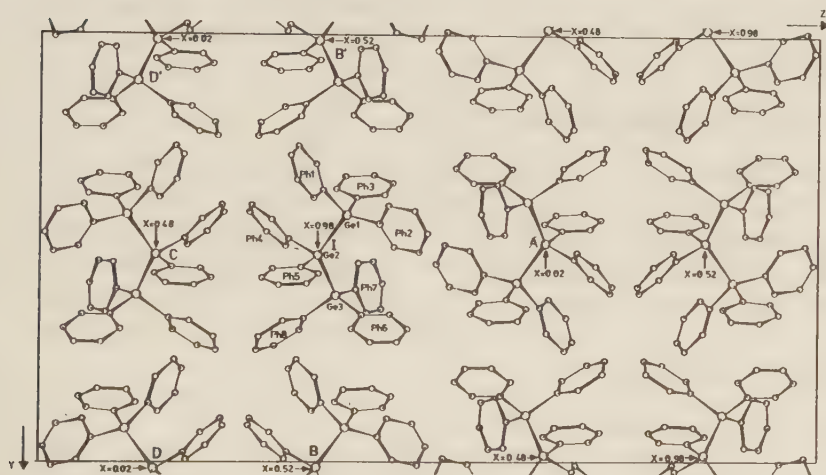


Abbildung 5: Elementarzelle von Octaphenyltrigerman
(Projektion in die y,z-Ebene)

Ausgehend von der betrachteten Elementarzelle {Translationsvektoren: $x=0, y=0, z=0 \hat{=} (0,0,0)$ } ergibt sich durch Analyse der intermolekularen Abstände die gesamte Koordinationssphäre um I, wie folgt: ein Molekül A $\{(0,0,0)\}$, jeweils zwei Moleküle B bzw. B' $\{(0,0,0), (1,0,0)\}$, zwei Moleküle C $\{(0,0,0), (1,0,0)\}$, zwei Moleküle I $\{(-1,0,0), (1,0,0)\}$ sowie in etwas größerem Abstand jeweils ein Molekül D bzw. D' $\{(1,0,0)\}$. Die Koordinationszahl beträgt demzufolge 9+2 mit einem kürzesten mittleren Kontaktabstand von 370 pm für die direkt koordinierenden Nach-

§: Ph3GeSiPh2GePh3 ist isostrukturell mit Octaphenyltrigerman

barn und einer maximalen Annäherung auf 390 pm bei den Molekeln der zweiten Koordinationssphäre (intermolekulare C...C-Abstände). Ersterer Wert liegt in der Nähe der minimalen intramolekularen C...C-Abstände zwischen Phenylsubstituenten in 1,2-bzw. 1,3-benachbarten Phenylgermylgruppen (Mittelwert: 360 pm), ist aber deutlich größer als der kürzeste durchschnittliche C...C-Abstand zwischen zwei am gleichen Ge-Atom gebundenen Phenylsubstituenten von 320 pm ("Ein-Winkel"-Abstand¹¹⁴) der C-Ge-C-Gruppierung). Eine intermolekulare Ge...Ph-Wechselwirkung wird durch die oben angesprochene substituentenbedingte Abschirmung des Kettengerüsts verhindert, wie der minimale diesbezügliche Abstand von 470 pm zeigt.

4.2.2 Decaphenyltetragerman Dibenzol

Aus einer Benzol/Ether-Lösung erhält man Decaphenyltetragerman in Form der triklin kristallisierten Modifikation $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}\times 2\text{PhH}$ (Raumgruppe $P\bar{1}$). Die für das Tetragerman erhaltenen Atomparameter der asymmetrischen Einheit sind aus Tab.16 zu entnehmen. Die C-Atome der Phenylsubstituenten sind mit C1-C30 bezeichnet, während KC1-KC6 die Kohlenstoffatome des unabhängigen Kristall-Benzolmoleküls darstellen.

Tabelle 16: Atomparameter von $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}\times 2\text{PhH}$

ATOM	X	Y	Z	U11	U22	U33	U23	U13	U12
GE1	0.75644(4)	0.38168(4)	0.33926(3)	0.0370(2)	0.0402(2)	0.0474(2)	-0.0062(2)	-0.0085(1)	-0.0089(1)
GE2	0.52899(4)	0.43584(4)	0.42932(3)	0.0358(2)	0.0361(2)	0.0412(2)	-0.0012(1)	-0.0113(1)	-0.0085(1)
C1	0.8537(4)	0.2943(4)	0.4411(3)	0.042(2)	0.052(2)	0.050(2)	-0.0037(1)	-0.008(1)	-0.004(1)
C2	0.9565(4)	0.3456(5)	0.4473(4)	0.045(2)	0.078(3)	0.076(3)	-0.009(2)	-0.023(2)	-0.011(2)
C3	1.0276(5)	0.2827(7)	0.5182(5)	0.057(3)	0.097(4)	0.106(4)	-0.003(3)	-0.037(3)	-0.006(3)
C4	0.9994(6)	0.1664(7)	0.5790(6)	0.080(4)	0.099(5)	0.102(4)	-0.007(4)	-0.046(3)	-0.007(3)
C5	0.9303(6)	0.1145(6)	0.5727(5)	0.075(4)	0.070(3)	0.106(4)	0.007(3)	-0.035(3)	0.001(3)
C6	0.8269(5)	0.1805(5)	0.5025(4)	0.065(3)	0.051(2)	0.077(3)	0.001(2)	-0.021(2)	-0.002(2)
C7	0.8434(5)	0.5238(4)	0.2510(3)	0.037(1)	0.045(2)	0.046(2)	-0.004(1)	-0.009(1)	-0.013(1)
C8	0.8118(4)	0.6385(4)	0.2815(4)	0.053(2)	0.046(2)	0.065(2)	-0.009(2)	0.002(2)	-0.010(2)
C9	0.8779(5)	0.7387(4)	0.2208(4)	0.079(3)	0.046(2)	0.075(3)	-0.005(2)	0.002(2)	-0.021(2)
C10	0.9763(5)	0.7230(5)	0.1296(4)	0.064(3)	0.061(3)	0.059(2)	-0.004(2)	-0.011(2)	-0.023(3)
C11	1.0097(5)	0.6095(5)	0.0978(4)	0.071(3)	0.084(4)	0.056(2)	-0.010(2)	0.013(2)	-0.030(3)
C12	0.9429(5)	0.5084(5)	0.1582(4)	0.055(2)	0.066(3)	0.069(3)	-0.019(2)	0.010(2)	-0.016(2)
C13	0.7756(4)	0.2615(4)	0.2448(3)	0.058(2)	0.052(2)	0.046(2)	-0.009(1)	-0.005(1)	-0.019(2)
C14	0.8881(5)	0.1778(4)	0.2261(4)	0.063(3)	0.050(2)	0.061(2)	-0.016(2)	0.000(2)	-0.008(2)
C15	0.9030(4)	0.0922(5)	0.1560(4)	0.092(4)	0.056(3)	0.072(3)	-0.021(2)	0.006(3)	-0.018(3)
C16	0.8156(5)	0.0888(5)	0.1092(4)	0.111(5)	0.061(3)	0.055(2)	-0.013(2)	0.001(3)	-0.031(3)
C17	0.7047(4)	0.1719(6)	0.1282(4)	0.112(5)	0.081(4)	0.054(2)	-0.011(2)	-0.019(3)	-0.042(3)
C18	0.6813(5)	0.2606(5)	0.1962(3)	0.078(3)	0.061(2)	0.052(2)	-0.009(2)	-0.017(2)	-0.022(2)
C19	0.4554(3)	0.2754(3)	0.4981(3)	0.036(2)	0.038(2)	0.053(2)	-0.006(1)	-0.007(1)	-0.005(1)
C20	0.4872(4)	0.2114(4)	0.5973(4)	0.058(2)	0.043(2)	0.060(2)	-0.003(2)	-0.016(2)	-0.008(2)
C21	0.4379(5)	0.1001(4)	0.6481(4)	0.077(3)	0.046(2)	0.060(2)	-0.007(2)	-0.007(2)	-0.007(2)
C22	0.3649(4)	0.0514(4)	0.6040(4)	0.054(2)	0.042(2)	0.078(3)	-0.002(2)	-0.003(2)	-0.013(3)
C23	0.3449(4)	0.1126(4)	0.5063(4)	0.050(2)	0.046(2)	0.091(3)	-0.013(2)	-0.004(2)	-0.015(2)
C24	0.3929(4)	0.2253(4)	0.4540(3)	0.049(2)	0.046(2)	0.064(2)	-0.011(2)	-0.011(2)	-0.017(2)
C25	0.4410(4)	0.5205(4)	0.3187(3)	0.047(2)	0.044(2)	0.051(2)	-0.003(2)	-0.021(1)	-0.004(1)
C26	0.3084(4)	0.5309(4)	0.3449(4)	0.045(2)	0.061(2)	0.060(2)	-0.006(2)	-0.018(2)	-0.005(2)
C27	0.2432(5)	0.5909(6)	0.2708(5)	0.063(3)	0.086(4)	0.090(4)	0.007(3)	-0.039(3)	-0.007(3)
C28	0.3118(6)	0.6405(7)	0.1652(5)	0.079(4)	0.107(5)	0.086(4)	0.022(4)	-0.049(3)	-0.012(3)
C29	0.4411(6)	0.6313(8)	0.1386(5)	0.074(4)	0.125(6)	0.079(4)	0.030(4)	-0.032(3)	-0.023(4)
C30	0.5068(5)	0.5721(6)	0.2157(4)	0.066(3)	0.085(4)	0.058(2)	0.020(2)	-0.024(2)	-0.022(2)
KC1	0.3334(14)	0.0526(15)	0.6747(15)	0.216(15)	0.179(13)	0.224(15)	-0.015(12)	-0.141(12)	-0.044(11)
KC2	0.3247(14)	0.0653(18)	0.0638(18)	0.168(13)	0.222(18)	0.266(22)	-0.098(16)	-0.117(15)	-0.017(12)
KC3	0.2843(15)	0.1794(25)	0.0150(12)	0.137(11)	0.275(22)	0.159(11)	0.015(14)	-0.091(1)	0.063(13)
KC4	0.2549(13)	0.2767(15)	0.0607(19)	0.118(9)	0.153(12)	0.223(17)	-0.010(12)	-0.013(10)	-0.018(8)
KC5	0.2626(17)	0.2634(26)	0.1656(20)	0.187(16)	0.301(28)	0.212(19)	-0.106(20)	0.003(15)	-0.059(18)
KC6	0.3040(22)	0.1475(20)	0.2150(12)	0.197(32)	0.183(15)	0.136(10)	0.005(11)	-0.134(15)	-0.113(19)

4.2.2.1 Molekülstruktur von Decaphenyltetragerman in $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}\times 2\text{PhH}$

Die Tetragermanmolekel (s. Abb. 6) besitzt C_i -Symmetrie, wobei die beiden symmetrischen Molekülhälften lediglich durch entgegengesetzte Vorzeichen der Torsionswinkel unterschieden sind.

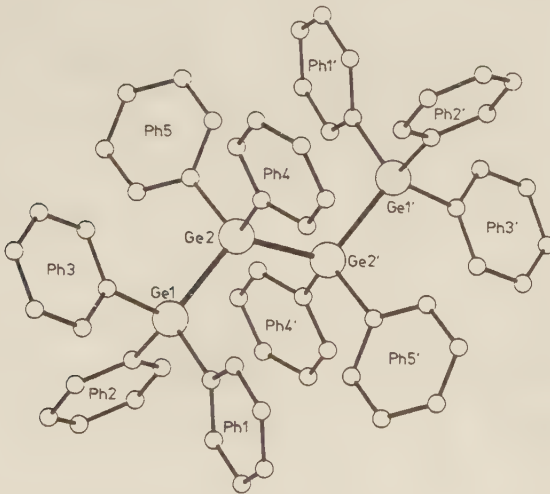


Abbildung 6: Molekülplot von Decaphenyltetragerman

Ähnlich wie im Falle von Octaphenyltrigerman bewirken die Phenylsubstituenten eine homogene Umhüllung der Schweratomkette. Das raumerfüllende Modell (s. Abb. 7) zeigt ein nur geringfügig deformiertes Rotationsellipsoid.



Abbildung 7: Raumerfüllendes Modell von Decaphenyltetragerman

Konformation und Phenylgruppenverdrillung (s.Tab.17)

Das zentrale Symmetriezentrum bedingt exakt antiperiplanare Ausrichtung der terminalen Ge-Ge-Bindungen zueinander. Die übrigen am Schweratomgerüst befindlichen Bindungsachsen sind sämtlich synklinal oder antiperiplanar gegeneinander verdreht, entsprechend einer durchweg gestaffelten Konformation des Gesamtmoleküls (s.Abb.8). Die Verdrillung der Phenylringebenen ist für die endständigen Triphenylgermylgruppen jeweils propellerartig, während die beiden Phenylsubstituenten an jeder der mittleren Diphenylgermylengruppierungen entgegengesetzte Verdrillungsrichtung aufweisen.

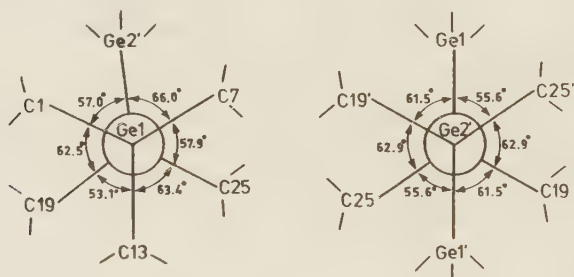


Abbildung 8: Quantitative Analyse der Kettenkonformation von Decaphenyltetragerman

Bindungswinkel und Bindungslängen (s.Tab.18)

Der Ge-Ge-Ge-Bindungswinkel zeigt mit $117.8(1)^\circ$ die sterisch begründete deutliche Aufweitung gegenüber einer tetraedrischen Anordnung. Weniger signifikante Verletzungen der Tetraedergeometrie ergeben sich im Falle der Ge-Ge-C- und C-Ge-C-Winkel mit Mittelwerten von 109.5 und 107.1° .

Die beiden Ge-Ge-Abstände sind analog den Verhältnissen in Octaphenyltrigerman kaum voneinander verschieden ($\overline{\text{Ge-Ge}}$: 246.2 pm). Die im Vergleich zum Trigerman ($\overline{\text{Ge-Ge}}$: 244.0 pm) erfolgte Bindungsaufweitung um 2 pm ist im Zusammenhang mit dem gegenüber Ge_3Ph_8 (121.3°) gestauchten Ge-Ge-Ge-Bindungswinkel zu sehen. Im Rahmen der Standardabweichungen ergeben sich für die mitt-

leren Ge-C-Abstände der beiden homologen Polygermane durchaus vergleichbare Werte (Ge_3Ph_8 : 196.0 pm, $\text{n-Ge}_4\text{Ph}_{10}$: 196.8 pm).

Tabelle 17: Torsionswinkel mit Standardabweichungen zur Analyse von Phenylgruppenverdrillung und Konformation

Phenylgruppenverdrillung			Konformation			
Phenylring	Torsionswinkel/Grad		Torsionswinkel/Grad		Torsionswinkel/Grad	
Ph1/C1-C6	Ge2Ge1-C1C6	62.5(5)	C1Ge1-Ge2C19	-62.5(3)	C13Ge1-Ge2C25	-63.4(3)
Ph2/C7-C12	-C7C8	35.3(5)	-Ge2C25	-179.1(3)	-Ge2Ge2'	172.6(2)
Ph3/C13-C18	-C13C18	29.6(4)	-Ge2Ge2'	57.0(2)	C19Ge2-Ge2C19	180(C ₁)
Ph ₄ /C19-C24	Ge1Ge2-C19C20	79.4(4)	C7Ge1-Ge2C19	174.5(3)	-Ge2C25	62.9(2)
Ph5/C25-C30	-C25C20	-18.1(6)	-Ge2C25	57.9(3)	-Ge2Ge1'	-61.5(2)
			-Ge2Ge2'	-66.0(2)	C25Ge2-Ge2C25	180(C ₁)
			C13Ge1-Ge2C19	53.1(3)	-Ge2Ge1'	55.6(2)
					Ge1Ge2-Ge2Ge1'	180(C ₁)

Tabelle 18: Bindungslängen und Bindungswinkel mit Standardabweichungen

Abstände/pm		Winkel	/Grad	Winkel	/Grad
Ge1-Ge2	246.3(2)	Ge1-Ge2-Ge3	117.8(1)	C1-Ge1- C7	106.9(3)
Ge2-Ge2'	246.1(3)			-C13	104.5(3)
<u>Ge-Ge</u>	246.2	Ge1-Ge2-C19	105.4(2)	C7-Ge1-C13	108.1(2)
		-C25	109.2(2)	C19-Ge2-C25	108.7(3)
Ge1- C1	196.3(5)	Ge2-Ge1- C1	113.0(2)	<u>C-Ge-C</u>	107.1
Ge1- C7	196.4(5)	- C7	114.8(2)		
Ge1-C13	197.0(6)	-C13	109.0(2)		
Ge2-C19	196.7(5)	Ge2'-Ge2-C19	107.2(2)		
Ge2-C25	197.7(5)	-C25	108.2(2)		
<u>Ge-C</u>	196.8	<u>Ge-Ge-C</u>	109.5		
<u>C-C</u>	139 (1) ^{a)}				

a) C-C-Mittelwert der Phenylsubstituenten; der mittlere C-C-Abstand im Kristallbenzol beträgt 134(4)

4.2.2.2 Kristallstruktur von Decaphenyltetragerman Dibenzol

In Abb.9 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von Decaphenyltetragerman Dibenzol mit Projektion in die x,y-Ebene dargestellt.

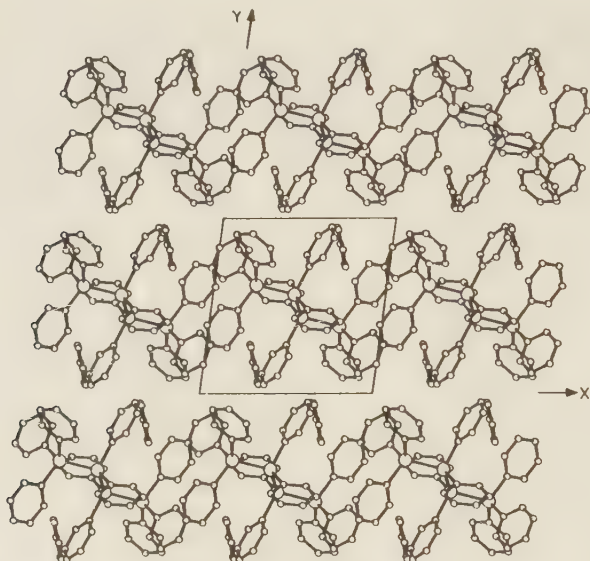


Abbildung 9: Kristallstruktur von $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}\text{x}2\text{PhH}$
(Projektion in die x,y-Ebene)

Der im Vergleich zu Octaphenyltrigerman (mehr kugelförmiges Rotationsellipsoid) ausgeprägtere Kettencharakter des Tetragermans (mehr zigarrenförmiges Rotationsellipsoid) bedingt eine deutliche Inhomogenität bezüglich der räumlichen Koordination der Viererkette durch Nachbarmolekeln. Die quantitative Analyse der intermolekularen Abstandsdaten ergibt eine Koordinationszahl von 4+4 Tetragermanmolekülen für die Zentralmolekel in der betrachteten Elementarzelle.

Zur Gruppe der direkt koordinierenden Homoketten gehören die vier (1,0,0)-, (-1,0,0)-, (0,1,0)- und (0,-1,0)- translatierten

$n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}$ -Moleküle (A) mit durchschnittlich 24 Kontaktabständen < 400 pm ($\text{C}\cdots\text{C}$ -Abstände) und einem minimalen Abstand von 340 pm. Hierbei weisen die beiden letzteren Tetragermanmolekeln side-on-Verzahnung mit dem Zentralmolekül auf, während sich die zwei erstgenannten Viererketten end-on an das Tetragerman im Koordinationszentrum anschließen. Zur zweiten Koordinationssphäre sind die Germaniumketten (B) mit den Translationskomponenten $(1,0,-1)$, $(-1,0,1)$, $(1,-1,0)$ und $(-1,1,0)$ zu rechnen, die bei einem Minimalabstand von 350 pm im Mittel mit nurmehr 5 C-Atomen näher als 400 pm an die Zentralkette heranreichen und lediglich Streifkontakt zu deren Triphenylgermyl-Enden besitzen.

Die Koordinationssphäre wird komplettiert durch zwei Benzolmoleküle {Translation $(0,0,1)$ und $(0,0,-1)$ }, die jeweils zu Kettenende und Kettenmitte der Zentralmolekel gleichermaßen Kontakt besitzen und somit die Koordinationslücken der A- und B-Moleküle ausfüllen. Der kürzeste Koordinationsabstand beträgt dabei 370 pm, während die nächstfolgenden Nachbarketten weiter als 390 pm von den beiden Aromatenringen entfernt sind. Im Zusammenhang mit der relativ geringen Packungsdichte der Benzolmoleküle sind die hohen Temperaturfaktor-Koeffizienten der zugehörigen C-Atome zu sehen, die auf eine hohe Bewegungsfreiheit dieser Moleküle in der Kristallstruktur hindeuten.

4.2.3 Decaphenyl-1,4-diplumba-2,3-digermabutan

Verbindungen mit Ge-Pb-Bindung sind bisher noch kaum untersucht worden, röntgenographische Daten fehlen völlig. Die im folgenden diskutierte Struktur von $\text{Ph}_3\text{PbGePh}_2\text{GePh}_2\text{PbPh}_3$ ermöglicht somit einen ersten Einblick in die Bindungsverhältnisse von Ge-Pb-Derivaten. Tab.19 enthält die gefundenen Atomparameter der triklin kristallisierten Viererkette (Raumgruppe $P\bar{1}$).

Tabelle 19: Lageparameter und Temperaturfaktoren der Atome von $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$

ATOM	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb1	0.44581(3)	0.73158(3)	0.25387(2)	0.0413(1)	0.0408(1)	0.0374(1)	-0.0084(1)	-0.0070(1)	-0.0128(1)
Ge1	0.39895(7)	0.55362(8)	0.46052(6)	0.0307(3)	0.0417(4)	0.0385(3)	-0.0084(3)	-0.0056(2)	-0.0095(2)
C1	0.5995(8)	0.6543(8)	0.1261(6)	0.050(4)	0.047(4)	0.033(3)	-0.007(2)	-0.008(2)	-0.012(3)
C2	0.7151(10)	0.7174(10)	0.0676(9)	0.062(5)	0.057(4)	0.037(4)	-0.028(4)	0.010(4)	-0.028(4)
C3	0.3109(14)	0.6734(15)	-0.0140(11)	0.085(8)	0.105(9)	0.090(8)	-0.036(7)	0.029(6)	-0.043(7)
C4	0.7939(12)	0.5702(13)	-0.0384(10)	0.068(6)	0.068(8)	0.068(8)	-0.046(6)	0.021(5)	-0.025(5)
C5	0.6747(13)	0.5057(12)	0.0178(9)	0.096(8)	0.072(5)	0.065(5)	-0.034(5)	0.001(5)	-0.030(5)
C6	0.5802(10)	0.5498(10)	0.0983(8)	0.064(5)	0.059(5)	0.058(5)	-0.021(4)	-0.003(4)	-0.022(4)
C7	0.5253(8)	0.9114(7)	0.2363(6)	0.046(3)	0.032(3)	0.043(3)	-0.006(2)	-0.004(3)	-0.011(2)
C8	0.5520(13)	1.0247(10)	0.1369(8)	0.100(8)	0.042(4)	0.058(5)	-0.002(4)	-0.026(5)	-0.012(4)
C9	0.3951(17)	1.1322(11)	0.1188(11)	0.142(12)	0.047(5)	0.078(7)	-0.004(5)	-0.016(7)	-0.045(6)
C10	0.6527(13)	1.1292(11)	0.2069(11)	0.089(7)	0.054(5)	0.088(7)	-0.014(5)	-0.025(6)	-0.030(5)
C11	0.6530(15)	1.0186(14)	0.2998(11)	0.092(8)	0.086(8)	0.093(8)	-0.017(6)	-0.052(7)	-0.024(6)
C12	0.5810(11)	0.9140(10)	0.3180(9)	0.066(5)	0.057(5)	0.072(6)	-0.014(4)	-0.030(5)	-0.008(4)
C13	0.2422(8)	0.7889(9)	0.2058(6)	0.042(3)	0.054(4)	0.046(3)	-0.017(3)	-0.009(3)	-0.008(3)
C14	0.1803(11)	0.6877(12)	0.2098(9)	0.066(6)	0.074(6)	0.072(5)	-0.024(5)	-0.021(5)	-0.019(5)
C15	0.0437(12)	0.7165(14)	0.1857(12)	0.059(6)	0.096(9)	0.108(9)	-0.043(7)	-0.036(6)	-0.004(5)
C16	-0.0138(13)	0.8551(16)	0.1535(13)	0.065(6)	0.116(11)	0.117(10)	-0.072(9)	-0.031(6)	-0.051(6)
C17	0.0536(15)	0.9576(13)	0.1425(14)	0.102(9)	0.073(7)	0.118(10)	-0.038(7)	-0.065(9)	0.026(7)
C18	0.1839(12)	0.9237(11)	0.1697(12)	0.071(6)	0.059(5)	0.105(8)	-0.032(5)	-0.038(6)	-0.001(4)
C19	0.3139(8)	0.4162(8)	0.4515(7)	0.038(3)	0.044(3)	0.060(4)	-0.003(3)	-0.018(3)	-0.016(3)
C20	0.3574(10)	0.3388(11)	0.3865(8)	0.059(5)	0.071(6)	0.061(5)	-0.023(4)	-0.010(4)	-0.018(4)
C21	0.3315(14)	0.2461(11)	0.3664(11)	0.094(8)	0.059(6)	0.085(7)	-0.021(5)	-0.040(6)	-0.011(5)
C22	0.1919(16)	0.2338(12)	0.4210(13)	0.109(10)	0.059(6)	0.115(10)	-0.016(6)	-0.054(8)	-0.034(6)
C23	0.1164(14)	0.3036(15)	0.4915(16)	0.068(7)	0.082(8)	0.163(14)	-0.043(9)	-0.035(8)	-0.023(6)
C24	0.1756(9)	0.3991(11)	0.5068(11)	0.037(4)	0.061(5)	0.104(8)	-0.023(5)	-0.017(4)	-0.010(3)
C25	0.2679(7)	0.6499(8)	0.5557(6)	0.035(3)	0.050(4)	0.043(3)	-0.016(3)	-0.003(2)	-0.010(2)
C26	0.2183(9)	0.5727(11)	0.6694(7)	0.053(4)	0.070(5)	0.041(4)	-0.012(3)	-0.007(3)	-0.005(4)
C27	0.1300(11)	0.6374(15)	0.7398(9)	0.048(5)	0.119(10)	0.067(6)	-0.037(6)	0.001(4)	-0.019(5)
C28	0.0853(10)	0.7824(13)	0.6966(10)	0.049(5)	0.094(8)	0.082(7)	-0.051(6)	-0.008(4)	0.000(5)
C29	0.1343(12)	0.8555(12)	0.5883(10)	0.066(6)	0.057(5)	0.082(7)	-0.038(5)	0.001(5)	-0.005(4)
C30	0.2243(10)	0.7874(10)	0.5161(8)	0.059(5)	0.054(5)	0.067(5)	-0.024(4)	-0.005(4)	-0.011(4)

4.2.3.1 Molekülstruktur von Decaphenyl-1,4-diplumba-2,3-digermabutan

Molekülplot und raumerfüllendes Modell des n-Butan-analogen Moleküls sind in Abb.10 und 11 dargestellt.

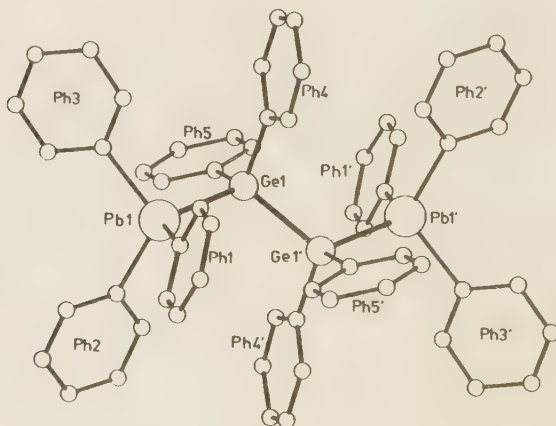


Abbildung 10: Molekülplot von $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$

Die Struktur der Viererkette besitzt wie im Falle der homologen Ge-Homokette C_i -Symmetrie, jedoch ergeben sich im Detail mehr oder minder deutliche Abweichungen vom Molekülbau des Tetragermans.

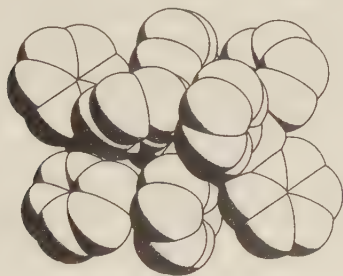


Abbildung 11: Raumerfüllendes Modell von $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$

Konformation und Phenylgruppenverdrillung[§] (s.Tab.20)

Die Kettenkonformation entspricht einer durchweg gestaffelten Anordnung, deren Torsionswinkel im Rahmen von $\pm 4^\circ$ mit den für $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}$ bestimmten Daten übereinstimmen (s.Abb.12).

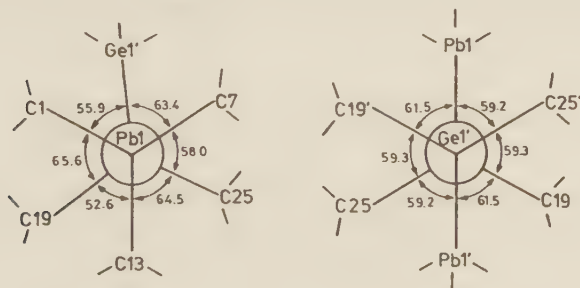


Abbildung 12: Quantitative Analyse der Kettenkonformation von $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$

Ein deutlicher struktureller Unterschied zwischen beiden Viererketten besteht dagegen bezüglich der Phenylgruppenverdrillung der endständigen Ph_3M -Gruppen, die im Falle des Tetragermans dem Propellermodell folgt, während sie für die homologe Pb-Verbindung nicht einsinnig ist.

§: Ph1:C1-C6, Ph2:C7-C12 etc.

Bindungswinkel und Bindungslängen (s.Tab.21)

Der verglichen mit der Ge-Ge-Bindungslänge entscheidend größere Ge-Pb-Abstand von 265.1(5) pm bedingt eine geringere sterische Spannung als im Decaphenyltetragerman. Die gefundene Ge-Pb-Bindungslänge stellt dabei in guter Näherung die Summe der kovalenten Radien der beiden Schweratome in ihren phenylierten Homoketten dar, die 264 pm beträgt ($r_{\text{kov}}(\text{Ge}) \approx 122 \text{ pm}$ in phenylierten Polygermanen, $r_{\text{kov}}(\text{Pb}) \approx 142 \text{ pm}$ in Pb_2Ph_6 ¹¹²⁾). Als offensichtliche Konsequenz der verminderten sterischen Spannung beobachtet man im Vergleich zum Tetragerman eine Verkürzung des Ge-Ge-Bindungsabstands auf 242.8(5) pm sowie eine Stauchung des Bindungswinkels der Schweratome auf 115.4(2)^o (Tetragermanwerte: 246.2 pm, 117.8^o).

Für die M-M'-C- und C-M-C-Winkel ergibt sich eine weitgehende qualitative Übereinstimmung mit den entsprechenden Ge-Ge-C- und C-Ge-C-Werten der Ge-Homokette, wobei die Abweichungen in quantitativer Hinsicht keine Tendenz erkennen lassen. Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen sind die Ge-C-Abstände in beiden Viererketten kaum voneinander verschieden. Die mittlere Pb-C-Bindungslänge von 222.0 pm steht im Einklang mit dem durch PREUT und HUBER¹¹²⁾ für Hexaphenyldiplumban bestimmten Abstandswert (222.2 pm).

Tabelle 20: Torsionswinkel mit Standardabweichungen zur Analyse von Phenylgruppenverdrillung und Konformation

Phenylgruppenverdrillung			Konformation		
Phenylring	Torsionswinkel/Grad		Torsionswinkel/Grad		Torsionswinkel/Grad
Ph1/C1-C6	Ge1Pb1-C1C6	62.5(7)	C1Pb1-Ge1C19	-65.6(4)	C13Pb1-Ge1C25 -64.5(5)
Ph2/C7-C12	-C7C12	16.1(7)	-Ge1C25	177.3(4)	-Ge1Ge1' 174.1(3)
Ph3/C13-C18	-C13C14	-57.3(8)	-Ge1Ge1'	55.9(3)	C19Ge1-Ge1C19' 180 (C ₁)
Ph4/C19-C24	Pb1Ge1-C19C20	63.2(8)	C7Pb1-Ge1C19	175.1(3)	-Ge1C25' 59.3(4)
Ph5/C25-C30	-C25C30	-5.1(8)	-Ge1C25	58.0(4)	-Ge1Pb1' -61.5(3)
			-Ge1Ge1'	-63.4(3)	C25Ge1-Ge1C25' 180 (C ₁)
			C13Pb1-Ge1C19	52.6(4)	-Ge1Pb1' 59.2(3)
					Pb1Ge1-Ge1Pb1' 180 (C ₁)

Tabelle 21: Bindungslängen und Bindungswinkel mit Standardabweichungen

Abstände/pm	Winkel	/Grad	Winkel	/Grad
Pb1-Ge1 265,1(5)	Pb1-Ge1-Ge1'	115,4(2)	C1-Pb1- C7	102,6(4)
Ge1-Ge1' 242,8(5)	Pb1-Ge1-C19	104,8(3)	-C13	107,6(4)
Pb1- C1 222,5(5)	-C25	107,4(3)	C7-Pb1-C13	111,7(4)
Pb1- C7 219,9(6)	Ge1-Pb1- C1	116,1(3)	C19-Ge1-C25	110,1(4)
Pb1-C13 223,6(10)	- C7	114,5(3)	<u>C-M-C</u>	107,1
<u>Pb-C</u> 222,0	-C13	104,4(3)		
	Ge1-Ge1-C19	110,2(3)		
Ge1-C19 195,5(11)	-C25	108,7(3)		
Ge1-C25 195,6(9)	<u>M-M-C</u>	109,4		
<u>Ge-C</u> 195,5				
<u>C-C</u> 139 (3)				

4.2.3.2 Kristallstruktur von Decaphenyl-1,4-diplumba-2,3-digermabutan

Abb.13 stellt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$ mit Projektion in die x,y-Ebene dar.

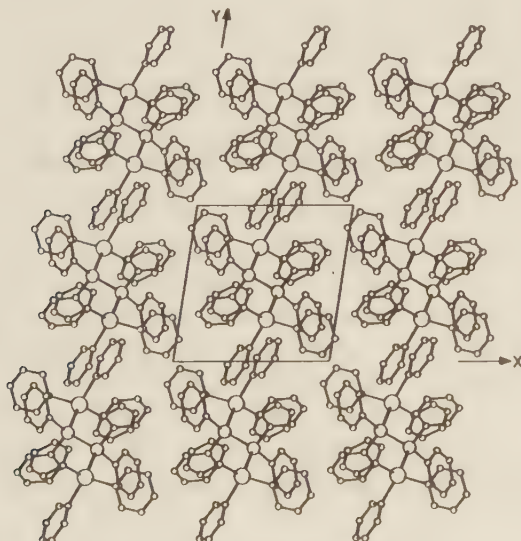


Abbildung 13: Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$
(Projektion in die x,y-Ebene)

Entsprechend den Koordinationsverhältnissen bei Decaphenyl-tetragerman Dibenzol ist die Viererkette in der ersten Koordinationssphäre von vier Nachbarmolekülen umgeben, wobei in x-Richtung {Nachbarmoleküle in (1,0,0), (-1,0,0)} side-on-Kontakt besteht, während die y-translatierten Molekülketten {Nachbarmoleküle in (0,1,0), (0,-1,0)} stärker mit der Zentralmolekel verschachtelt sind[§] als im Falle der end-on-Koordination von Decaphenyltetragerman. Auf diese Weise kommt es auch in y-Richtung zwischen Zentral- und Nachbarmolekül zu einem intermolekularen Kontakt der Phenylgruppen entlang der gesamten Schweratomkette. Die genannten Moleküle nähern sich den Phenylsubstituenten der zentralen Viererkette mit durchschnittlich zehn C-Atomen auf weniger als 400 pm. Die maximale Annäherung beträgt hierbei 360 pm.

Die Molekülnachbarn der zweiten Koordinationssphäre lassen sich unterteilen in solche, die lediglich die endständigen Triphenylplumbylgruppen der Zentralkette tangieren {Nachbarmoleküle in (0,0,1), (0,0,-1), (0,1,-1), (0,-1,1), (1,-1,-1) und (-1,1,1)} und solche, die mit jeweils einer terminalen und einer mittelständigen Phenylgruppe des Zentralmoleküls in Verbindung stehen {Nachbarmoleküle in (1,0,-1), (-1,0,1), (1,-1,0) und (-1,1,0)}. Bei einem kürzesten Kontaktabstand von 370 pm reichen obige Nachbarketten mit nurmehr zwei bis vier C-Atomen näher als 400 pm an das $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$ -Molekül im Koordinationszentrum heran. Die Gesamtkoordination ergibt sich somit zu 4+10.

4.2.4 Methyl-tris(triphenylgermyl)silan Monoschwefelkohlenstoff

Ogleich bereits eine Vielzahl cyclischer und acyclischer Moleküle mit Ge-Si-Bindung beschrieben wurde, beschränkten sich die bisherigen Untersuchungen ausschließlich auf das chemische und spektroskopische Verhalten dieser Verbindungen, während röntgenkristallographische Daten noch unbekannt sind. Die Röntgenstrukturanalyse von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMexCS}_2$ (Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$) ergab die in Tab.22 aufgelisteten Atomparameter. Hierbei stellen C1-C6,..., C49-C54 die C-Atome der neun Phenylgruppen (Ph1,...,Ph9) dar; CMe steht für das Kohlenstoffatom der Methylgruppe und C1S,S1

§: Der Kristallstruktur-Plot gibt diese Verschachtelung nicht gut wieder.

bzw. C2S,S2 dienen als Bezeichnungen für C- und S-Atom von jeweils einer halben unabhängigen CS₂-Molekel.

Tabelle 22: Lageparameter und Temperaturfaktoren der Atome von (Ph₃Ge)₃SiMexCS₂

ATOM	X	Y	Z	U11	U22	U33	L23	U13	U12
GE1	0.1389(5)	0.34130(3)	0.20201(4)	0.0435(3)	0.0366(4)	0.0393(3)	-0.0027(2)	0.0119(2)	-0.0042(2)
GE2	0.15640(5)	0.16212(3)	0.19414(4)	0.0420(3)	0.0355(4)	0.0367(3)	-0.0047(2)	0.0116(2)	0.0001(2)
GE3	-0.04129(5)	0.26879(3)	0.27589(3)	0.0370(3)	0.0374(3)	0.0311(3)	-0.0023(2)	0.0087(2)	-0.0003(2)
SI1	0.0666(1)	0.25806(7)	0.18979(9)	0.0383(8)	0.0353(8)	0.0285(8)	-0.0026(6)	0.0090(6)	-0.0017(6)
C ME	-0.2236(5)	0.2659(3)	0.0860(3)	0.057(4)	0.067(4)	0.034(3)	-0.000(3)	-0.001(3)	-0.003(3)
C1	0.1466(5)	0.4123(2)	0.2494(3)	0.037(3)	0.025(3)	0.054(3)	-0.001(2)	0.027(3)	-0.004(2)
C2	0.0466(5)	0.4367(3)	0.2164(3)	0.062(4)	0.043(3)	0.089(3)	-0.003(3)	0.038(4)	0.002(3)
C3	0.0175(7)	0.4890(3)	0.2522(6)	0.082(5)	0.050(4)	0.117(7)	-0.002(4)	0.055(5)	-0.000(4)
C4	0.2852(8)	0.5133(3)	0.3179(5)	0.114(7)	0.039(4)	0.097(6)	0.002(4)	0.063(6)	-0.004(4)
C5	0.1839(8)	0.4892(3)	0.3506(4)	0.113(7)	0.047(4)	0.070(5)	-0.015(3)	0.037(5)	-0.002(4)
C6	0.2177(6)	0.4374(3)	0.3167(4)	0.087(5)	0.045(4)	0.053(4)	-0.008(3)	0.021(4)	-0.006(3)
Co	0.1927(5)	0.6360(7)	0.0983(3)	0.050(3)	0.041(3)	0.042(3)	0.002(2)	0.013(2)	-0.006(2)
C3	0.2149(6)	0.3255(3)	0.0472(4)	0.084(5)	0.067(4)	0.045(4)	-0.004(3)	0.029(3)	-0.006(4)
C9	0.2251(8)	0.3417(3)	-0.0222(4)	0.100(6)	0.074(6)	0.055(4)	-0.002(4)	0.022(4)	0.007(4)
C10	0.2122(8)	0.4019(4)	-0.0453(4)	0.104(7)	0.083(6)	0.052(5)	-0.004(4)	0.024(5)	0.017(6)
C11	0.1839(9)	0.4441(4)	0.0012(5)	0.144(9)	0.069(6)	0.061(5)	-0.014(4)	0.024(5)	0.009(4)
C12	0.1784(7)	0.4241(3)	0.0759(4)	0.093(6)	0.053(4)	0.065(5)	-0.009(3)	0.023(4)	-0.002(4)
C13	0.3355(5)	0.3214(2)	0.2627(3)	0.047(3)	0.043(3)	0.047(3)	-0.008(2)	0.013(2)	-0.004(2)
C14	0.4198(5)	0.3395(3)	0.2376(4)	0.048(4)	0.056(4)	0.072(5)	-0.006(3)	0.018(3)	-0.005(3)
C15	0.5228(6)	0.3257(4)	0.2810(6)	0.042(4)	0.091(6)	0.108(7)	-0.021(5)	0.011(4)	-0.006(4)
C15	0.5422(6)	0.2916(4)	0.3461(5)	0.038(5)	0.095(7)	0.073(5)	-0.019(5)	0.002(4)	-0.005(4)
C17	0.4415(8)	0.273(3)	0.3725(5)	0.087(6)	0.107(7)	0.054(5)	-0.011(4)	0.003(4)	0.032(5)
C18	0.3558(6)	0.3377(3)	0.3307(4)	0.070(4)	0.062(4)	0.042(3)	-0.001(3)	0.006(3)	0.005(3)
C19	0.2425(5)	0.1386(2)	0.2989(3)	0.051(3)	0.030(3)	0.042(3)	-0.003(2)	0.005(2)	0.000(2)
C20	0.2075(5)	0.1493(4)	0.3621(4)	0.088(6)	0.087(6)	0.056(5)	0.010(4)	0.032(4)	0.036(4)
C21	0.2665(9)	0.1324(4)	0.4381(5)	0.126(8)	0.095(6)	0.045(4)	-0.002(4)	0.013(5)	0.029(6)
C22	0.3614(8)	0.1042(3)	0.4494(4)	0.108(7)	0.054(4)	0.052(5)	-0.005(3)	-0.007(4)	0.008(4)
C23	0.3977(7)	0.0921(4)	0.3894(5)	0.087(6)	0.093(7)	0.064(5)	-0.004(4)	-0.006(4)	0.036(5)
C24	0.3375(6)	0.1116(3)	0.3105(4)	0.072(5)	0.067(5)	0.062(5)	0.008(3)	0.011(4)	0.024(4)
C25	0.2538(5)	0.1667(2)	0.2292(3)	0.047(3)	0.036(3)	0.034(3)	0.000(2)	0.009(2)	-0.006(2)
C26	0.2175(6)	0.1443(3)	0.0525(4)	0.063(4)	0.063(4)	0.041(3)	0.009(4)	0.021(3)	-0.006(3)
C27	0.2832(6)	0.1455(3)	0.0060(4)	0.072(5)	0.077(5)	0.051(4)	-0.010(3)	0.027(3)	-0.003(4)
C28	0.3842(6)	0.1717(3)	0.0348(4)	0.070(5)	0.083(5)	0.057(4)	-0.005(4)	0.029(4)	-0.004(4)
C29	0.4169(5)	0.1939(3)	0.1107(4)	0.056(4)	0.058(4)	0.064(4)	-0.005(3)	0.020(3)	-0.003(3)
C30	0.3517(5)	0.1911(3)	0.1567(4)	0.052(3)	0.047(4)	0.051(4)	-0.003(3)	0.016(3)	0.002(3)
C31	0.2567(5)	0.0905(2)	0.1499(4)	0.049(3)	0.041(3)	0.066(4)	-0.018(3)	0.025(3)	-0.008(3)
C32	0.2669(6)	0.0415(3)	0.1905(5)	0.076(5)	0.038(4)	0.109(6)	-0.000(4)	0.041(4)	0.002(3)
C33	-0.2060(9)	-0.0056(4)	0.1565(7)	0.104(8)	0.052(5)	0.151(10)	-0.012(6)	0.036(7)	-0.017(5)
C34	-0.2839(9)	0.0014(4)	0.0838(7)	0.091(7)	0.077(7)	0.145(10)	-0.049(7)	0.043(7)	0.036(5)
C35	-0.2839(7)	0.0545(4)	0.0450(5)	0.087(6)	0.074(5)	0.082(6)	-0.031(5)	0.027(5)	-0.028(5)
C35	-0.3218(6)	0.1017(3)	0.0766(4)	0.063(4)	0.074(5)	0.051(4)	-0.019(3)	0.012(3)	-0.013(3)
C37	-0.1284(5)	0.3426(2)	0.2558(3)	0.054(3)	0.029(3)	0.042(3)	0.002(2)	0.017(2)	0.003(2)
C38	-0.1937(5)	0.3539(3)	0.1799(4)	0.047(4)	0.067(4)	0.059(4)	-0.004(3)	0.004(3)	0.009(3)
C39	-0.2639(6)	0.40047(3)	0.1639(5)	0.062(5)	0.064(5)	0.094(6)	-0.003(4)	-0.008(4)	0.014(4)
C40	-0.2671(7)	0.4414(3)	0.2265(6)	0.086(6)	0.060(5)	0.111(8)	0.001(5)	0.032(6)	0.021(4)
C41	-0.1935(7)	0.4295(3)	0.3022(5)	0.097(6)	0.055(4)	0.078(6)	-0.009(4)	0.033(5)	0.018(4)
C42	-0.1336(6)	0.3800(3)	0.3168(6)	0.069(4)	0.052(4)	0.057(4)	-0.007(3)	0.024(3)	0.011(3)
C43	-0.1493(4)	0.2046(2)	0.2578(3)	0.041(3)	0.040(3)	0.034(3)	-0.001(2)	0.010(2)	-0.002(2)
C44	-0.2421(5)	0.2147(3)	0.2746(3)	0.046(3)	0.063(4)	0.050(4)	-0.001(3)	0.018(3)	-0.006(3)
C45	-0.3237(6)	0.1714(3)	0.2610(4)	0.057(4)	0.088(6)	0.055(4)	0.010(4)	0.020(3)	-0.015(4)
C46	-0.3070(6)	0.1158(4)	0.2283(4)	0.072(5)	0.087(6)	0.060(5)	-0.003(4)	0.020(4)	-0.035(4)
C47	-0.2150(7)	0.1047(3)	0.2102(5)	0.090(6)	0.059(5)	0.101(7)	-0.011(4)	0.043(5)	-0.016(4)
C48	-0.1551(6)	0.1502(3)	0.2269(4)	0.063(4)	0.044(4)	0.077(5)	-0.002(3)	0.025(4)	-0.006(3)
C49	0.13390(4)	0.2674(2)	0.3870(3)	0.042(3)	0.050(3)	0.039(3)	-0.007(2)	0.011(2)	0.004(2)
C50	0.1188(5)	0.3098(3)	0.4189(4)	0.058(4)	0.068(4)	0.050(4)	-0.011(3)	0.005(3)	0.006(3)
C51	0.1775(6)	0.3090(3)	0.4973(4)	0.067(5)	0.071(5)	0.048(4)	0.012(3)	0.000(3)	-0.010(4)
C52	0.1541(7)	0.2645(4)	0.5440(4)	0.072(5)	0.095(6)	0.051(4)	0.007(4)	0.006(4)	-0.038(5)
C53	0.0758(7)	0.2235(4)	0.5156(4)	0.074(5)	0.088(6)	0.045(4)	0.001(4)	0.012(3)	-0.028(4)
C54	0.0170(6)	0.2235(3)	0.4352(3)	0.071(4)	0.072(4)	0.034(3)	0.008(3)	0.021(3)	0.021(3)
C15	0.50000	0.00000	0.00000	0.081(3)					
C5	0.5835(3)	0.0483(1)	0.0242(2)	0.132(1)					
S1	0.00300	0.00000	0.29000						
S2	0.2138(11)	0.0283(5)	0.4268(7)	0.4420					

4.2.4.1 Molekülstruktur von Methyl-tris(triphenylgermyl)silan
in $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}_2\text{CS}_2$

Abb.14 und 15 zeigen Molekülplot und Kalottenmodell des Si-verbrückten Polygermans.

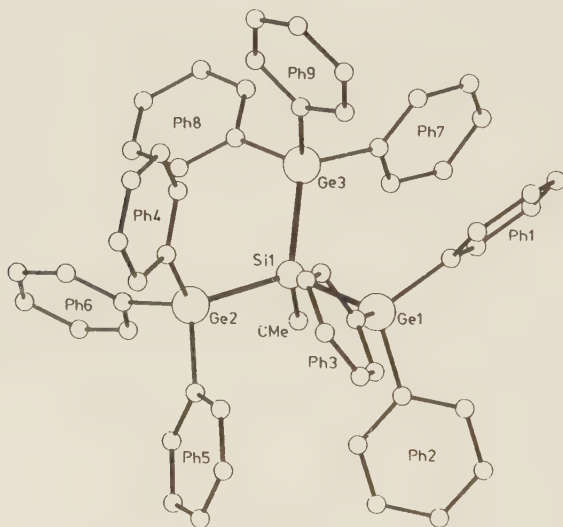


Abbildung 14: Molekülplot von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}$

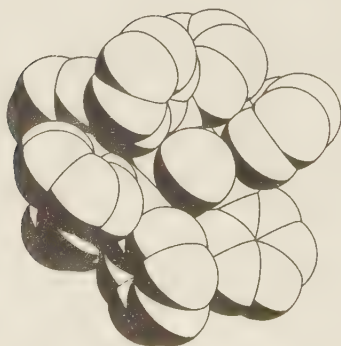


Abbildung 15: Kalottenmodell
von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}$

Konformation und Phenylgruppenverdrillung (s.Tab.23)

Bezüglich der drei Ge-Si-Bindungsachsen besteht ein wesentlicher Unterschied in der Konformation (s.Abb.16).

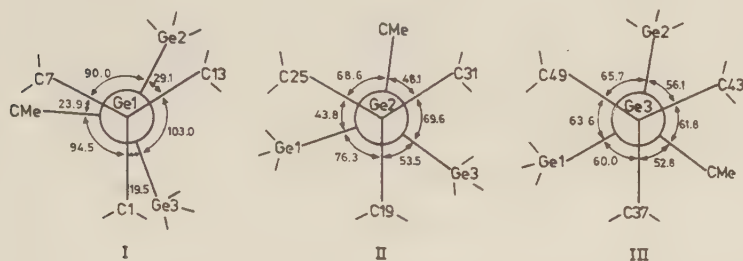


Abbildung 16: Quantitative Analyse der partiellen Konformationen an der Ge1-Si1(I)-, Ge2-Si1(II)- und Ge3-Si1(III)-Bindung von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}$

Tabelle 23: Torsionswinkel mit Standardabweichungen zur Analyse von Phenylgruppenverdrillung und Konformation

Phenylgruppenverdrillung		Konformation	
Phenylring	Torsionswinkel/Grad	Torsionswinkel/Grad	Torsionswinkel/Grad
Ph1/ C1- C6	Si1Ge1-C1C2 -55.7(7)	C1Ge1-Si1CMe 94.5(4)	C31Ge2-Si1CMe -48.1(4)
Ph2/ C7- C12	-C7C8 -54.4(6)	-Si1Ge2 -151.6(2)	-Si1Ge1 -160.5(3)
Ph3/ C13- C18	-C13C18 -42.1(6)	-Si1Ge3 -19.5(2)	-Si1Ge3 69.6(3)
Ph4/ C19- C24	Si1Ge2-C19C20 38.7(7)	C7Ge1-Si1CMe -23.9(4)	C37Ge3-Si1CMe -52.8(3)
Ph5/ C25- C30	-C25C30 83.2(5)	-Si1Ge2 90.0(3)	-Si1Ge1 80.0(2)
Ph6/ C31- C36	-C31C36 49.3(7)	-Si1Ge3 -138.0(3)	-Si1Ge2 -170.7(2)
Ph7/ C37- C42	Si1Ge3-C37C38 52.9(7)	C13Ge1-Si1CMe -143.0(4)	C43Ge3-Si1CMe 61.8(3)
Ph8/ C43- C48	-C43C48 25.2(5)	-Si1Ge2 -29.1(3)	-Si1Ge1 174.6(2)
Ph9/ C49- C54	-C49C50 59.0(7)	-Si1Ge3 103.0(3)	-Si1Ge2 -56.1(2)
		C19Ge2-Si1CMe -111.2(4)	C49Ge3-Si1CMe -176.5(4)
		-Si1Ge1 76.3(3)	-Si1Ge1 -63.6(3)
		-Si1Ge3 -53.5(3)	-Si1Ge2 65.7(3)
		C25Ge2-Si1CMe 68.6(4)	
		-Si1Ge1 -43.8(2)	
		-Si1Ge3 -173.7(2)	

Die Substituenten an der Ge1-Si1-Bindung nehmen eine relative synperiplanare bzw. antiklinale Stellung zueinander ein. Für die Ge2-Si1-Achse ergibt sich eine mehr oder minder gestörte gestaffelte Anordnung mit Abweichungen von bis zu 16° von den idealen 60° - bzw. 180° -Torsionswinkeln. Im Falle der Ge3-Si1-Bindung stehen die Substituenten in ausgeglichener Weise auf Lücke, wobei die maximale Abweichung von der ideal gestaffelten Lage $\pm 6^\circ$ beträgt. Die drei Triphenylgermylgruppen zeigen durchweg propellerartige Verdrillung, jedoch besitzen nur die Phenylsubstituenten an Ge2 und Ge3 gleichen Verdrillungssinn.

Bindungswinkel und Bindungslängen (s.Tab.24)

Die sämtlich bzw. mehrheitlich gegenüber der tetraedrischen Anordnung aufgeweiteten Ge-Si-Ge- bzw. Si-Ge-C-Bindungswinkel (Mittelwerte: 113.2° bzw. 112.1°) sind unter dem Aspekt einer sterischen Entflechtung der Triphenylgermylpropeller zu sehen (Idealwert: 120°). Verbunden damit resultieren entsprechend gestauchte Ge-Si-CMe- und C-Ge-C-Winkel mit Mittelwerten von 105.4° und 106.7° . In bezug auf die gegenseitige Ausrichtung der drei Ge-Si-Bindungsachsen herrscht eine deutliche Asymmetrie, wobei der Ge2-Si1-Ge3-Winkel um 4° bzw. 5° relativ zu den Ge1-Si1-Ge2- und Ge1-Si1-Ge3-Gerüstwinkeln aufgeweitet ist. Dies hat zur Folge, daß Ge2 und Ge3 etwa 10 pm weiter voneinander entfernt sind als Ge1 und Ge2 sowie Ge1 und Ge3 (minimaler Ge...Ge-Abstand: 400 pm). Dagegen ergeben sich, bedingt durch die Art der Phenylgruppenverdrillung (s.o.), durchaus vergleichbare Abstände zwischen den Phenylsubstituenten der drei benachbarten Triphenylgermylgruppen, die eine maximale C...C-Annäherung von 340 pm erreichen.

Die Ge-Si-Bindungslängen sind nur unwesentlich voneinander verschieden und betragen im Mittel 242.4 pm. COX und VARMA¹¹⁵⁾ ermittelten für Silylgerman (H_3SiGeH_3) anhand von Mikrowellendaten einen Ge-Si-Abstand von 235.7(4) pm, jedoch sind die Bindungsverhältnisse in der perhydrierten Zweierkette kaum mit denjenigen in der sterisch anspruchsvollen $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}$ -Molekel zu vergleichen. Dagegen besteht eine gute Übereinstimmung

zwischen gefundenem Abstandswert und der Summe der kovalenten Radien von Ge-(≈ 122 pm) und Si-Atom (≈ 120 pm, mittlerer kovalenter Radius in den perphenylierten Si-Homocyclen¹¹⁶⁾), die sich zu 242 pm errechnet. Der Si-C-Abstand liegt mit 191.6(7) pm an der oberen Grenze des Normalbereichs für diese Bindung¹¹⁶⁾; die mittlere Ge-C-Bindungslänge von 196.2 pm fügt sich gut in die Reihe der bisher erhaltenen Ge-C_{phenyl}-Abstände ein.

Für die C-S-Bindung der beiden unabhängigen Kristall-CS₂-Moleküle ergibt sich ein gemittelter Abstand von 151.4 pm. Dieser nicht "rigid-body"-korrigierte Wert ist naturgemäß kleiner als die für reines gasförmiges CS₂¹¹⁷⁾ {155.8(2) pm, Elektronenbeugung} bzw. für kristallisiertes CS₂ bei -140°C¹¹⁸⁾ {156.0(3) pm, Röntgenbeugung} bestimmten C-S-Abstandsdaten.

Tabelle 24: Bindungslängen und Bindungswinkel mit Standardabweichungen

Abstände/pm	Winkel	/Grad	Winkel	/Grad
Ge1-Si1 242.1(2)	Ge1-Si1-Ge2	111.0(1)	Ge1-Si1-CMe	104.0(3)
Ge2-Si1 242.7(2)	-Ge3	112.1(1)	Ge2-Si1-CMe	106.3(3)
Ge3-Si1 242.3(2)	Ge2-Si1-Ge3	116.4(1)	Ge3-Si1-CMe	106.0(3)
<u>Ge-Si</u> 242.4	<u>Ge-Si-Ge</u>	113.2	<u>Ge-Si-C</u>	105.4
Ge1-C1 195.4(7)	Si1-Ge1-C1	112.4(2)	C1-Ge1-C7	106.6(3)
Ge1-C7 196.3(7)	-C7	109.8(2)	-C13	107.7(3)
Ge1-C13 196.3(6)	-C13	113.6(2)	C7-Ge1-C13	106.5(3)
Ge2-C19 195.4(6)	Si1-Ge2-C19	113.5(2)	C19-Ge2-C25	107.6(3)
Ge2-C25 196.1(7)	-C25	109.3(2)	-C31	108.4(3)
Ge2-C31 196.0(7)	-C31	112.0(2)	C25-Ge2-C31	105.7(3)
Ge3-C37 197.2(6)	Si1-Ge3-C37	113.0(2)	C37-Ge3-C43	102.4(3)
Ge3-C43 197.2(6)	-C43	111.3(2)	-C49	107.7(3)
Ge3-C49 196.0(6)	-C49	114.3(2)	C43-Ge3-C49	107.3(3)
<u>Ge-C</u> 196.2	<u>Si-Ge-C</u>	112.1	<u>C-Ge-C</u>	106.7
Si-CMe 191.6(7)				
<u>C-C</u> 139 (2)				
C15-S1 150.5(4)				
C25-S2 152.3(15)				
<u>C-S</u> 151.4				

4.2.4.2 Kristallstruktur von Methyl-tris(triphenylgermyl)silan Monoschwefelkohlenstoff[§]

Abb.17 zeigt eine x,y-Schicht der Kristallstruktur von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe} \times \text{CS}_2$ mit eingezeichneten z-Höhen und Buchstabenbenennungen der für die Erklärung der Koordinationsstruktur wesentlichen Silan-Nachbarn. Die Kohlenstoffatome der Kristall- CS_2 -Moleküle belegen die Hälfte der vorhandenen Inversionszentren, so daß die asymmetrische Einheit der Elementarzelle aus einer Silanmolekel und zwei halben CS_2 -Molekülen auf unabhängigen Symmetriezentren besteht.

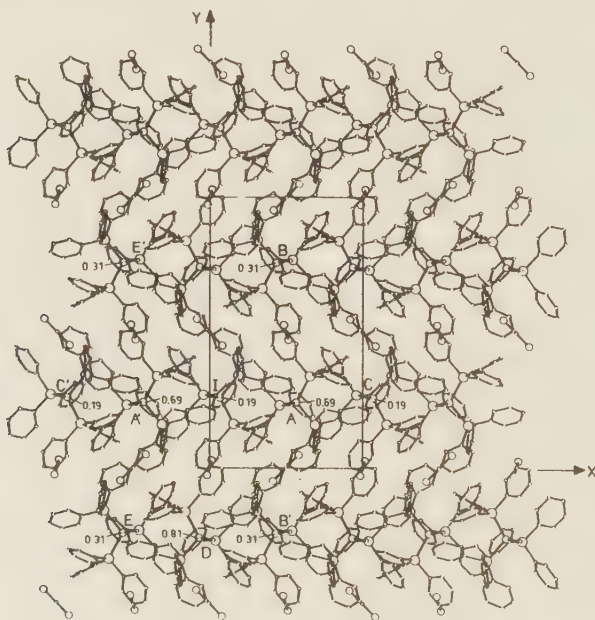


Abbildung 17: Kristallstruktur von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe} \times \text{CS}_2$
(Projektion in die x,y-Ebene)

Bei einer Koordinationszahl von 6+5 bezüglich benachbarter $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}$ -Moleküle ist die Zentralmolekel I in der ersten Koordinationssphäre von den Silan-Nachbarn A, A', B, B', sowie den

§: Isostrukturell zu $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe} \times \text{CS}_2$ sind $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeMe} \times \text{CS}_2$
und $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnMe} \times \text{PhH}$

um (0,0,-1) translatierten Molekülen A und A' in Form einer verzerrten tetragonalen Bipyramide umgeben. Die Koordinationspartner nähern sich dabei jeweils bis zu vier Phenylgruppen von I auf weniger als 400 pm, wobei der Minimalabstand 350 pm beträgt. Die zweite Koordinationssphäre wird durch die Silanmoleküle C, C', D (in (0,0,-1)), E und E' gebildet, die jeweils an eine Phenylgruppe des Zentralsilans näher als 400 pm heranreichen.

Die Anordnung der CS₂-Nachbarn um I entspricht einer 3+3 Koordination, wobei durch die sechs Kristall-Lösungsmittelmoleküle ein verzerrtes trigonales Prisma aufgespannt wird. Die C-Atome der drei näher benachbarten CS₂-Molekeln befinden sich auf den Punktlagen 1/2,0,0; -1/2,0,0; 0,1/2,1/2, während die weiter entfernten Schwefelkohlenstoffmoleküle die Inversionszentren in 0,0,1/2; 1/2,1/2,0 und -1/2,1/2,0 besetzen. Erstere CS₂-Nachbarn (CS₂-1) weisen einen minimalen Kontaktabstand von 350 pm zu den Phenylgruppen von I auf, letztere (CS₂-2) sind dagegen mindestens 400 pm von den Phenylsubstituenten der Zentralmolekel entfernt. Ein entsprechender intermolekularer Kontakt zu Kettengerüst und Methyl-C-Atom des Zentralsilans besteht nicht (sämtliche diesbezüglichen Abstände >500 pm).

Bezüglich der Packungsdichte der beiden CS₂-Spezies (CS₂-1, CS₂-2) herrscht ein deutlicher Unterschied. Während jedes CS₂-1 Molekül von vier Silan-Nachbarn im Minimalabstand von 350-380 pm umgeben ist, beträgt die kürzeste Entfernung von CS₂-2 zu den vier nächstgelegenen (Ph₃Ge)₃SiMe-Molekeln 400-420 pm. Der geringen Packungsdichte um die CS₂-2-Spezies entsprechen die extremen Temperaturfaktor-Koeffizienten von C- und S-Atom (C2S, S2, vgl. Tab.22), die für ein hohes Maß an Bewegungsfreiheit im Gitter signifikant sind.

4.2.5 Phenyl-tris(triphenylgermyl)stannan

Wie im Falle der Ge-Si- und Ge-Pb-Derivate wurden Verbindungen mit Ge-Sn-Bindung bisher noch nicht röntgenkristallographisch charakterisiert[§]. Für das im monoklinen System kristallisierende (Ph₃Ge)₃SnPh (Raumgruppe P2₁/c) lieferte die Röntgenstrukturanalyse die in Tab.25 zusammengestellten Atomparameter.

§: GILMAN und CARLEDGE¹¹⁹⁾ untersuchten das Reaktionsprodukt der Umsetzung von (Ph₃Sn)₃SnLi mit Ph₃GeCl (vermutete Struktur: (Ph₃Sn)₃SnGePh₃) mit Hilfe von Pulveraufnahmen. Ein eindeutiger Nachweis für die postulierte Struktur fehlt indessen.

Die Phenyl-C-Atome der an Germanium gebundenen Phenylgruppen tragen die Bezeichnungen C1-C6 (Ph1), ..., C49-C54 (Ph9); der Phenylsubstituent am Zinn umfaßt die C-Atome C55-C60 (Ph10).

Tabelle 25: Lageparameter und Temperaturfaktoren der Atome von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$

ATOM	X	Y	Z	U
Sn1	0.75192(3)	0.41867(2)	0.23816(2)	
Ge1	0.74592(5)	0.42944(4)	0.22096(4)	
Ge2	0.54223(5)	0.46497(4)	0.13171(4)	
Ge3	0.59723(6)	0.46804(4)	0.35959(4)	
C1	0.9932(5)	0.3907(3)	0.1332(3)	0.042(1)
C2	1.0422(6)	0.4315(3)	0.0861(4)	0.053(1)
C3	1.0813(7)	0.4041(4)	0.0255(4)	0.068(2)
C4	1.0733(7)	0.3359(4)	0.0114(4)	0.068(2)
C5	1.3227(6)	0.2944(4)	0.0580(4)	0.059(1)
C6	0.9332(6)	0.3208(4)	0.1184(4)	0.056(1)
C7	1.0207(5)	0.3854(3)	0.2980(3)	0.049(1)
C8	1.0916(7)	0.3365(5)	0.2867(5)	0.072(2)
C9	1.1460(9)	0.3096(5)	0.3445(5)	0.086(2)
C10	1.1306(8)	0.3309(5)	0.4085(5)	0.081(2)
C11	1.0613(8)	0.3786(5)	0.4237(5)	0.087(3)
C12	1.0068(8)	0.4082(5)	0.3673(5)	0.076(2)
C13	0.9870(5)	0.5246(3)	0.2189(3)	0.045(1)
C14	1.3829(7)	0.5426(4)	0.2484(4)	0.065(2)
C15	1.1170(8)	0.6095(5)	0.2443(5)	0.085(2)
C16	1.0527(8)	0.6593(5)	0.2112(5)	0.083(2)
C17	0.9596(8)	0.6418(5)	0.1833(5)	0.084(2)
C18	0.9297(7)	0.5748(4)	0.1875(4)	0.066(2)
C19	0.6818(5)	0.4148(3)	0.0483(3)	0.043(1)
C20	0.6151(6)	0.3697(4)	0.0142(4)	0.058(1)
C21	0.5472(8)	0.3332(5)	-0.0428(5)	0.076(2)
C22	0.7398(7)	0.3412(4)	-0.0680(4)	0.070(2)
C23	0.8057(7)	0.3846(4)	-0.0363(4)	0.066(2)
C24	0.7782(6)	0.4220(3)	0.0225(3)	0.051(1)
C25	0.6524(5)	0.5628(3)	0.1144(3)	0.044(1)
C26	0.6436(6)	0.6082(4)	0.1718(4)	0.057(1)
C27	0.6439(7)	0.6785(5)	0.1578(5)	0.073(2)
C28	0.6479(8)	0.7028(5)	0.0901(5)	0.075(2)
C29	0.6528(7)	0.6579(4)	0.0348(4)	0.070(2)
C30	0.6564(6)	0.5877(4)	0.0468(4)	0.057(1)
C31	0.5007(5)	0.4449(3)	0.1464(3)	0.045(1)
C32	0.4735(6)	0.3807(4)	0.1692(4)	0.056(1)
C33	0.3696(7)	0.3680(4)	0.1796(4)	0.070(2)
C34	0.2935(9)	0.4177(5)	0.1656(5)	0.081(2)
C35	0.3268(7)	0.4799(5)	0.1430(5)	0.072(2)
C36	0.4297(7)	0.4948(4)	0.1340(4)	0.062(2)
C37	0.7685(6)	0.4257(3)	0.4393(4)	0.055(1)
C38	0.7824(7)	0.3564(5)	0.4425(5)	0.073(2)
C39	0.8308(9)	0.3259(5)	0.5026(6)	0.089(3)
C40	0.8645(8)	0.3670(5)	0.5566(5)	0.082(2)
C41	0.8554(9)	0.4365(5)	0.5522(5)	0.085(2)
C42	0.8062(8)	0.4658(5)	0.4936(5)	0.080(2)
C43	0.5556(6)	0.4542(3)	0.3710(4)	0.052(1)
C44	0.4862(8)	0.4865(5)	0.3235(5)	0.075(2)
C45	0.3829(9)	0.4807(5)	0.3296(6)	0.088(3)
C46	0.3488(11)	0.4418(7)	0.3831(7)	0.105(3)
C47	0.4052(11)	0.4086(6)	0.4298(7)	0.107(3)
C48	0.5135(9)	0.4155(5)	0.4259(6)	0.090(3)
C49	0.7224(6)	0.5663(3)	0.3642(3)	0.046(1)
C50	0.6463(7)	0.6109(4)	0.3791(4)	0.067(2)
C51	0.6663(8)	0.6825(5)	0.3842(5)	0.082(2)
C52	0.7645(9)	0.7043(5)	0.3729(5)	0.083(2)
C53	0.8375(7)	0.6612(5)	0.3555(5)	0.072(2)
C54	0.8167(7)	0.5925(4)	0.3505(4)	0.063(2)
C55	0.7041(5)	0.3134(3)	0.2312(3)	0.045(1)
C56	0.7136(6)	0.2762(4)	0.1709(4)	0.059(1)
C57	0.6729(7)	0.2126(5)	0.1604(4)	0.072(2)
C58	0.5173(8)	0.1859(5)	0.2100(5)	0.075(2)
C59	0.6000(8)	0.2221(5)	0.2726(5)	0.074(2)
C60	0.6445(6)	0.2852(4)	0.2826(4)	0.060(2)

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn1	0.0218(2)	0.0423(3)	0.0415(3)	-0.0003(1)	-0.0011(1)	-0.0001(1)
Ge1	0.0216(3)	0.0472(4)	0.0535(4)	0.0021(3)	-0.0009(3)	0.0012(2)
Ge2	0.0242(4)	0.0500(4)	0.0457(4)	0.0022(3)	-0.0041(2)	-0.0002(2)
Ge3	0.0368(4)	0.0506(4)	0.0431(4)	-0.0021(3)	0.0019(3)	0.0016(3)

4.2.5.1 Molekülstruktur von Phenyl-tris(triphenylgermyl)stannan

Die gefundene Stannanmolekel ist in Abb.18 (Molekülplot) und 19 (raumerfüllendes Modell) graphisch dargestellt.

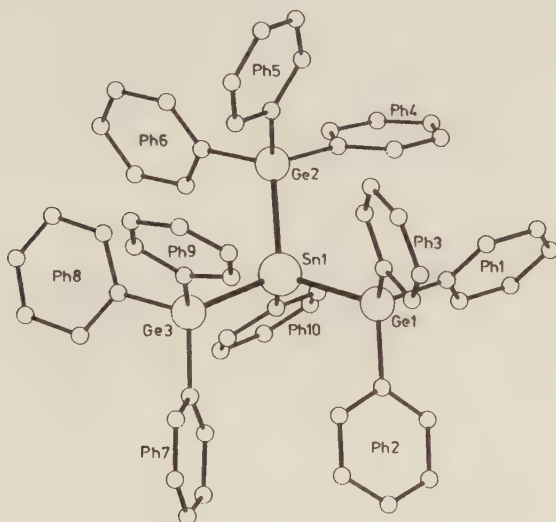


Abbildung 18: Molekülplot von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$



Abbildung 19: Raumerfüllendes Modell von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$

Konformation und Phenylgruppenverdrillung (s.Tab.26)

Im Gegensatz zu $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}$ sind die partiellen Konformationen beim Isobutan-analogen Stannan sämtlich synklinall bzw. antiperiplanar mit Abweichungen von maximal 8° bezüglich der ideal gestaffelten Anordnung (s.Abb.20). Die Phenylsubstituenten der Ge-Atome besitzen allesamt einsinnige Verdrillungsrichtung, so daß durch die drei Triphenylgermylgruppen ein homogenes Dreiaachsen-Propellersystem gebildet wird.

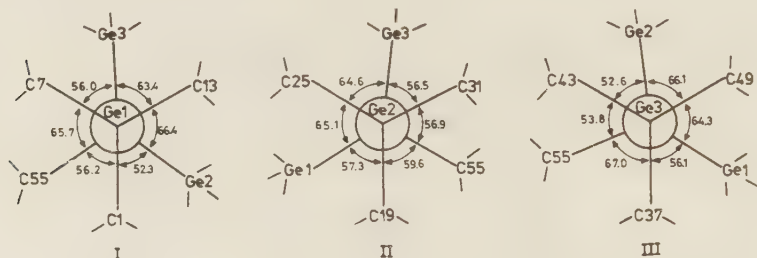


Abbildung 20: Quantitative Analyse der partiellen Konformationen an der Ge1-Sn1(I)-, Ge2-Sn1(II)- und Ge3-Sn1(III)-Bindung von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$.

Tabelle 26: Torsionswinkel mit Standardabweichungen zur Analyse von Phenylgruppenverdrillung und Konformation

Phenylgruppenverdrillung			Konformation			
Phenylring	Torsionswinkel/Grad		Torsionswinkel/Grad		Torsionswinkel/Grad	
Ph1/ C1- C6	Sn1Ge1-C1C6	-62.4(6)	C1Ge1-Sn1C55	56.2(3)	C31Ge2-Sn1C55	56.9(3)
Ph2/ C7-C12	-C7C12	-59.0(7)	-Sn1Ge2	-52.3(2)	-Sn1Ge1	173.8(2)
Ph3/ C13-C18	-C13C18	-37.6(6)	-Sn1Ge3	177.8(2)	-Sn1Ge3	-56.5(2)
Ph4/ C19-C24	Sn1Ge2-C19C24	-65.3(6)	C7Ge1-Sn1C55	-65.7(3)	C37Ge3-Sn1C55	67.0(4)
Ph5/ C25-C30	-C25C26	-45.3(7)	-Sn1Ge2	-174.2(2)	-Sn1Ge1	-56.1(3)
Ph6/ C31-C36	-C31C32	-45.4(6)	-Sn1Ge3	56.0(2)	-Sn1Ge2	173.4(3)
Ph7/ C37-C42	Sn1Ge3-C37C38	-44.3(8)	C13Ge1-Sn1C55	175.0(3)	C43Ge3-Sn1C55	-53.8(3)
Ph8/ C43-C48	-C43C44	-63.2(7)	-Sn1Ge2	66.4(2)	-Sn1Ge1	-176.8(2)
Ph9/ C49-C54	-C49C54	-53.1(6)	-Sn1Ge3	-63.4(2)	-Sn1Ge2	52.6(3)
	Ge1Sn1-C55C56	-59.1(7)	C19Ge2-Sn1C55	-59.6(3)	C49Ge3-Sn1C55	-172.5(3)
Ph10/ C55-C60	Ge2Sn1-C55C56	60.1(6)	-Sn1Ge1	57.3(2)	-Sn1Ge1	64.3(3)
	Ge3Sn1-C55C60	6.6(6)	-Sn1Ge3	-173.0(2)	-Sn1Ge2	-66.1(3)
			C25Ge2-Sn1C55	178.0(3)		
			-Sn1Ge1	-65.1(2)		
			-Sn1Ge3	64.6(2)		

Bindungswinkel und Bindungslängen (s.Tab.27)

Analog den Bindungsverhältnissen in $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}$ ($\text{M}=\text{Si}$) ergeben sich auch im Falle des Stannans ($\text{M}=\text{Sn}$) als Folge der sterischen Spannung durchweg bzw. überwiegend im Vergleich zur Tetraedergeometrie aufgeweitete Ge-M-Ge - bzw. M-Ge-C -Winkel sowie gestauchte C-Ge-C -Winkelwerte. Abweichend vom Silan liegt eine näherungsweise symmetrische gegenseitige Ausrichtung der drei Ge-M -Bindungsachsen vor. Bei einem mittleren Ge-Sn-Ge -Winkel von 113.0° beträgt der durchschnittliche $\text{Ge}\cdots\text{Ge}$ -Abstand 440 pm (Toleranz: ± 2 pm) und der minimale $\text{C}\cdots\text{C}$ -Abstand zwischen benachbarten Triphenylgermylgruppen 350 pm (Silanwerte: 400 und 340 pm, s.o.). Die relative Anordnung der Triphenylgermylgruppen bezüglich des Phenylsubstituenten an Sn1 wird wesentlich durch die Ge-Sn-C -Winkel bestimmt. Aufgrund des extrem gestauchten $\text{Ge}_2\text{-Sn1-C55}$ -Bindungswinkels von $97.2(2)^\circ$ reichen die an Ge_2 gebundenen Phenylgruppen im Durchschnitt um 20 pm näher an den Phenylsubstituent von Sn1 heran als die Phenylringe der beiden übrigen Triphenylgermylpropeller. Im erstgenannten Fall kommt es dabei zu einem minimalen Kontaktabstand von 360 pm, während letztere Phenylgruppen nur noch eine maximale Annäherung von 380 pm erreichen.

Die Ge-Sn -Abstände streuen nur geringfügig um den Mittelwert von 263.6 pm. Unter Zugrundelegung eines mittleren Sn-Sn -Abstands von 278 pm^{116),120)} für Sn(IV)-Sn(IV) -verknüpfte Polystannane und einer gemittelten Bindungslänge von 244 pm in phenylierten Germaniumketten resultiert als Summe der kovalenten Radien von Ge - und Sn -Atom ein Abstandswert von 261 pm. Im Hinblick auf das noch relativ geringe Datenmaterial bezüglich der Sn -Homobindung ergibt sich zwischen berechnetem und beobachtetem Ge-Sn -Bindungsabstand kein signifikanter Unterschied. Die erhaltene Sn-C -Bindungslänge von 216.9(7) pm liegt im Toleranzbereich der bisher für diese Bindung bestimmten Werte (210-220 pm)¹²¹⁾; gleiches trifft auf die Ge-C -Abstände zu, die im Mittel 195.7 pm betragen.

Tabelle 27: Bindungslängen und Bindungswinkel mit Standardabweichungen

Abstände/pm		Winkel /Grad		Winkel /Grad	
Ge1-Sn1	263.9(1)	Ge1-Sn1-Ge2	113.9(1)	Ge1-Sn1-C55	111.1(2)
Ge2-Sn1	263.4(1)	-Ge3	112.4(1)	Ge2-Sn1-C55	97.2(2)
Ge3-Sn1	263.6(1)	Ge2-Sn1-Ge3	112.8(1)	Ge3-Sn1-C55	108.4(2)
$\overline{\text{Ge-Sn}}$	263.6	$\overline{\text{Ge-Sn-Ge}}$	113.0	$\overline{\text{Ge-Sn-C}}$	105.6
Ge1-C1	196.2(7)	Sn1-Ge1-C1	114.8(2)	C1-Ge1-C7	107.4(3)
Ge1-C7	195.6(7)	-C7	110.8(2)	-C13	104.9(3)
Ge1-C13	195.1(7)	-C13	111.0(2)	C7-Ge1-C13	107.5(3)
Ge2-C19	195.8(7)	Sn1-Ge2-C19	107.1(2)	C19-Ge2-C25	109.6(3)
Ge2-C25	195.7(7)	-C25	115.4(2)	-C31	107.5(3)
Ge2-C31	196.6(8)	-C31	109.9(2)	C25-Ge2-C31	107.0(3)
Ge3-C37	195.8(8)	Sn1-Ge3-C37	112.6(2)	C37-Ge3-C43	108.0(3)
Ge3-C43	193.7(8)	-C43	110.3(2)	-Ge3-C49	107.7(3)
Ge3-C49	196.4(7)	-C49	110.5(2)	C43-Ge3-C49	107.5(3)
$\overline{\text{Ge-C}}$	195.7	$\overline{\text{Sn-Ge-C}}$	111.4	$\overline{\text{C-Ge-C}}$	107.5
Sn1-C55	216.9(7)				
$\overline{\text{C-C}}$	139 (2)				

4.2.5.2 Kristallstruktur von Phenyl-tris(triphenylgermyl)stannan

Abb.21 zeigt einen in die y,z-Ebene projizierten Ausschnitt der Kristallstruktur von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$. Die Ge1-Sn1-Bindungsachse der $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$ -Moleküle steht dabei jeweils nahezu senkrecht zur Projektionsebene und ist infolgedessen durch die gebundenen Schweratome verdeckt. Zur Veranschaulichung der Koordinationsverhältnisse sind die Kontaktmoleküle der Zentralmolekel (I) mit Buchstaben sowie durch die Angabe der x-Höhen ihrer Sn-Atome gekennzeichnet.

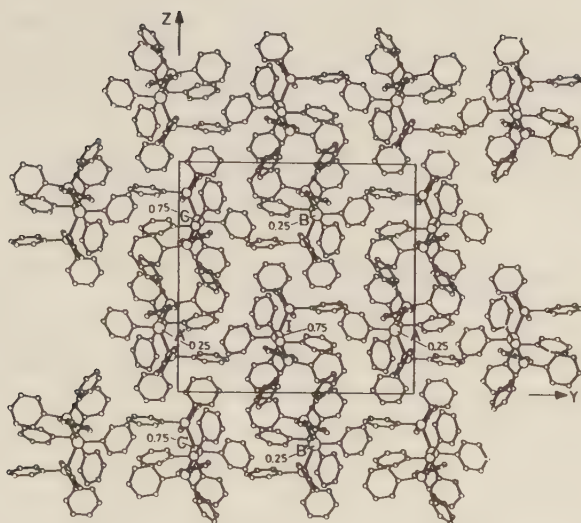


Abbildung 21: Kristallstruktur von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$
(Projektion in die y,z-Ebene)

Die Analyse der intermolekularen Abstände ergibt für I eine 8+4 Koordination, d.h. die Anordnung der als sphärische Rotationsellipsoide zu betrachtenden Stannanmoleküle (s. Abb. 19) weicht nicht sehr von einer dichtesten Kugelpackung ab. Zur ersten Koordinationssphäre gehören die Nachbarn B, B', C und C' zusammen mit den in x-Richtung um +1 translatierten Kontaktpartnern A, A', B und B'. Hierbei nähern sich die Nachbarmoleküle der Zentralmolekel mit bis zu 10 C-Atomen auf weniger als 400 pm, wobei vergleichbare minimale Kontaktabstände zu jeweils drei Phenylgruppen von I bestehen und eine maximale Annäherung von 360 pm erreicht wird. Dieser Wert liegt im Bereich der kürzesten intramolekularen C...C-Abstände zwischen an benachbarten Schweratomen gebundenen Phenylsubstituenten (s.o).

In zweiter Koordinationssphäre folgen die Stannannachbarn A, A' sowie jeweils eine I-Molekel aus den beiden sich in x-Richtung

anschließenden Elementarzellen {Translation(1,0,0) bzw. (-1,0,0)}. Letztere Koordinationspartner reichen bei einem Minimalabstand von 370 pm mit maximal vier C-Atomen näher als 400 pm an das Zentralmolekül heran und besitzen zu durchschnittlich zwei Phenylsubstituenten von I vergleichbaren Kontakt.

4.3 Strukturgemeinsamkeiten der acyclischen phenylierten Polygermane

4.3.1 Vergleich der Molekülstrukturdaten

Die Molekülstrukturen der hochphenylierten Kettenverbindungen sind entscheidend durch die Phenylsubstituenten geprägt. In der Darstellung als Kalottenmodell erscheinen die untersuchten Polygermane sämtlich als nur geringfügig deformierte Rotationsellipsoide.

Konformation und Phenylgruppenverdrillung (vgl.Tab.28)

Im Bereich der partiellen Konformationen treten (Ausnahme: $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}$) durchweg synklinale bzw. antiperiplanare Konstellationen auf mit Abweichungen von maximal 10° bezüglich der ideal gestaffelten Anordnung. Die Phenylgruppen sind mehrheitlich (Ausnahme: $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$) entsprechend dem stereochemischen Konzept von MISLOW^{49,50} nach Art eines Propellers verdrillt.

Bindungswinkel und Bindungslängen (vgl.Tab.28)

Für die von den Schweratomen eingeschlossenen Gerüstwinkel ergibt sich eine generelle deutliche Aufweitung gegenüber der idealen Tetraedergeometrie, die der substituentenbedingten sterischen Spannung zwischen 1,3-benachbarten Kettengliedern zugeschrieben werden kann. Der Grad der Winkelaufweitung ist dabei im Falle der verzweigten Ketten mit etwa 113° am geringsten. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die sterische Entflechtung der Triphenylgermylgruppen in den Isobutan-analogen Polygermanen eine Deformation aller Valenzwinkel

Tabelle 20: Vergleich der Molekül- und Kristallstrukturdaten der bekannten acyclischen Phenylpolygermane (Winkel- und Abstandsdaten mit mittleren Standardabweichungen)

Verbindung	max. Abweichung von der gestaffelten Konformation/Grad	Anzahl der Ph _n - bzw. Ph _n -Propeller (max. mögl. Anzahl)	mittl. χ im Schweratom- gerüst/Grad	mittlerer χ M-M-C/Grad (M=M', bzw. M ₁ M')	mittlerer χ C-M-C/Grad	$\overline{\text{Ge-Ge}}$ /pm	$\overline{\text{Ge-Ge}}$ /pm	$\overline{\text{C-Ge}}$ /pm	KZ in der Kristall- struktur
Ge ₂ Ph ₆	2	2(2)	-	110.8(3)	108.1(6)	243.7(2)	196(1)	139(3)	14
Ge ₂ Ph ₆ x2PhH	2	2(2)	-	110.8(3)	108.1(3)	244.6(1)	196(1)	139(2)	10
Ph ₃ GeGeMe ₂ GePh ₃	7	2(2)	120.3(1)	109.2(2)	108.0(3)	242.9(1)	195.8(4)	138(1)	14
I(GePh ₂) ₄ I	8	4(4)	114.2(2)	110.9(3)	109.7(3)	245.5(2)	194.9(7)	138(2)	10+4
Ph ₃ GeGePh ₂ GePh ₃	10	2(3)	121.3(1)	108.7(3)	108.8(5)	244.0(2)	196(1)	138(2)	9+2
Ph ₃ Ge(GePh ₂) ₂ GePh ₃ x2PhH	7	2(4)	117.8(1)	109.5(2)	107.1(3)	246.2(3)	196.8(5)	139(1)	4+4
Ph ₃ Ph(GePh ₂) ₂ PhPh ₃	7	0(4)	115.4(2)	109.4(3)	107.1(4)	242.8(5)	196(1)	139(3)	4+10
(Ph ₃ Ge) ₃ SiMeCS ₂	43	3(3)	113.2(1)	112.1(2) ^{a)} 105.4(3) ^{b)}	106.7(3)	-	196.2(7)	139(2)	6+5
(Ph ₃ Ge) ₃ SnPh	8	3(3)	113.0(1)	111.2(2) ^{a)} 102.8(2) ^{b)}	107.5(3)	-	195.7(8)	139(2)	8+4

a) χ M-Ge-C
b) χ Ge-M-C

des Zentralatoms erfordert, was im symmetrischen Grenzfall ($\angle \text{Ge-M-Ge} = 120^\circ$) zu bindungsspezifisch ungünstigen 90° -Konstellationen der Ge-M-C-Gruppierungen führen würde. Der realisierte Gerüstwinkel von 113° kann somit als "Kompromiß" zwischen einer möglichst günstigen sterischen Ausrichtung (Idealwert $= 120^\circ$) und einer größtmöglichen Bindungsstabilität (Idealwert $= 109.5^\circ$) angesehen werden. Die Anordnung der Phenylsubstituenten um die Gerüstatome entspricht weitgehend der Tetraedergeometrie, wie die mittleren M-M'-C- und C-M-C-Winkel belegen.

Bezüglich der Ge-Ge- und Ge-C-Abstände ergeben sich vergleichbare Werte mit einer Schwankungsbreite von ± 3 pm für die Homobindung (Mittelwert: 244 pm) und einer Toleranz von ± 2 pm für die Ge-C-Bindung (Mittelwert: 196 pm). Die gefundenen Ge-Si-, Ge-Sn- und Ge-Pb-Bindungsabstände stimmen in guter Näherung mit der Summe der kovalenten Radien der Gerüstatome überein. Die mittlere C-C-Bindungslänge von 139 pm liegt unter Berücksichtigung der Standardabweichung im Bereich des für Benzol zu 139.8 pm¹²²⁾ bestimmten Abstandswertes.

4.3.2 Vergleich der Packungsverhältnisse im Kristallgitter

Die Anordnung der phenylierten acyclischen Polygermane in der Kristallstruktur läßt sich, im Gegensatz zu den Koordinations-schemata der entsprechenden cyclischen Verbindungen¹²³⁾⁻¹²⁶⁾, nur in wenigen Fällen[§] auf einfache Packungsmodelle zurückführen. Naturgemäß erreichen die mehr sphärischen Rotationsellipsoiden entsprechenden Kettenmoleküle {z.B. Ge_2Ph_6 , Ge_3Ph_8 , $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$ }-zumindest in der ersten Koordinationssphäre- eine höhere Koordinationszahl als die Verbindungen mit ausgeprägterem Kettencharakter (Viererketten). Eine geringere Packungsdichte wird in der Regel durch den Einbau von Lösungsmittelmolekülen in die Kristallstruktur kompensiert, wie die Beispiele der isostrukturellen Isobutanderivate $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MMexCS}_2$ (M: Si, Ge), $(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SnMexPhH}$ (KZ=6+5) und des n-Butan-analogen $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10} \times 2\text{PhH}$ (KZ=4+4) belegen (vgl. Tab.28).

Aufgrund der intra- und intermolekularen Abstandsverhältnisse kann man annehmen, daß die intermolekularen Wechselwirkungen

§: Ge_2Ph_6 (triklin) und $\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_2\text{GePh}_3$ packen nach Art einer innenzentrierten Kugelpackung

zwischen den Phenylgruppen der Koordinationspartner mit den intramolekularen Wechselbeziehungen der Phenylsubstituenten an 1,3-benachbarten M-Gerüstatomen vergleichbar sind. Ein entsprechender intermolekularer $M \cdots Ph$ -Kontakt wird infolge der homogenen Abschirmung des Kettengerüsts durch die Phenylringe verhindert.

4.4 Gang der Röntgenstrukturanalysen

4.4.1 Messung und Reduktion der Intensitätswerte

Eine Beschreibung der Kristalle, für die vollständige röntgenkristallographische Datensätze vorliegen, findet sich in Tab.29.

Zur Vermessung am automatischen Vierkreisdiffraktometer[§] wurden die Kristalle zum Schutz vor Verwitterung in einer Glaskapillare eingeschmolzen. Die Intensitätsmessungen erfolgten im $\omega/2\theta$ -scan mit monochromatisierter Mo-Strahlung (Graphiteinkristall-Monochromator, $\lambda=71.069$ pm) unter periodischer Überprüfung der Intensitäts- und Orientierungsstabilität an drei Standardreflexen. Reflexe, die nach der Zählstatistik^{§§} eine Intensität $I < 2\sigma(I)$ besaßen, erhielten die Kennung "unmessbar schwach" und dienten bei der folgenden Strukturbestimmung lediglich für die statistischen E-Tests. Die Rohdaten wurden anschließend - soweit erforderlich - einer Intensitätskorrektur unterzogen und des weiteren um Lorentz- und Polarisationsfaktor sowie bezüglich der Absorption korrigiert. Die Skalierung der so angepassten Intensitätswerte gemäß der Wilson-Statistik ergab die für die Strukturanalyse benötigten absolutierten $|F|^2$ -Werte. Tab.30 gibt einen Überblick über die erhaltenen Reflexdaten.

§: Kappa-Diffraktometer CAD4, Fa. ENRAF-NONIUS, Delft/Holland

§§: Berücksichtigung der Meßinstabilität des Diffraktometers

Tabelle 29: Beschreibung der vermessenen Kristalle

Verbindung	Kristallform	Flächenausbildung	Abmessungen axbxc/mm
$\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{GePh}_3$	Fragment einer rhombischen Säule	(010), (001), (100), (110), (110) (010), (001)	0.73 x 0.30 x 0.26
$\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GePh}_2)_2\text{GePh}_3 \times 2\text{PhH}$	schräger Quader	(100), (011), (011), (011) (100), (011)	1.80 x 1.20 x 0.63
$\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$	triklines Parallel-epiped	(100), (010), (001) (100), (010), (001)	0.80 x 0.46 x 0.38
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMexCS}_2$	monokline Tafel	(100), (110), (001), (110) (100), (110), (001)	0.40 x 1.10 x 1.10
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$	monokline Säule	(101), (010), (011), (101), (011), (011) (101), (010), (011)	1.80 x 0.26 x 0.70

Tabelle 30: Überblick über die erhaltenen Intensitätsdaten

Intensitätsdaten / Substanz	Ge_3Ph_8	$n\text{-Ga}_4\text{Ph}_{10} \times 2\text{PhH}$	$\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMexCS}_2$	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$
Messbereich bis $\sin^2 \lambda / \text{pm}^2$	0.00650	0.00650	0.00650	0.00595	0.00595
unabhängige Reflexe	9118	6965	5881	8742	8820
Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$	4977	2063	1098	2644	2047
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4141	4902	4785	6098	5773
% Intensitätsverlust während der Messung	1	4	1	1	7
Intensitätskorrektur (lineare Anpassung)	-	+	-	-	+
Absorptionskorrektur mit μ/cm^{-1}	22.2	19.6	- ^{a)}	18.6	22.2

a): Die versuchte Absorptionskorrektur ergab eine schlechtere Übereinstimmung von berechneten und gefundenen Struktur Faktoren

4.4.2 Lösung und Verfeinerung der Strukturen

Anhand der statistischen E-Tests wurde zunächst auf das Vorhandensein eines Symmetriezentruns geprüft. Die Bestimmung der Lageparameter der Schweratome und damit der groben Phasenwinkel der Strukturamplituden geschah für Ge_3Ph_8 und $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}$ mit Hilfe zugespitzter Patterson-Synthesen, während im Falle der übrigen Polygermane statistische Methoden zur Lösung des Phasenproblems dienten. Anschließend Fourier- und Differenzfourier-Synthesen vervollständigten das Strukturmodell hinsichtlich der Punktlagen der noch fehlenden C-Atome.

Die Verfeinerung der gewonnenen Struktur erfolgte im "least-squares"-Verfahren (geblockte Vollmatrix), wobei die Rechenzyklen der Reihe nach mit isotropen und schließlich anisotropen Temperaturfaktoren für die Atome bestritten wurden. Im letzteren Fall geschah die Gewichtssetzung durch $w = \frac{1}{\sigma^2(F) + g|F|^2}$ unter

Variation der g-Werte zur Minimierung der Varianzschwankungen in allen Intensitäts- und Winkelbereichen¹²⁷⁾. Die Konvergenz der Verfeinerungsrechnung wurde über den konventionellen R-Wert[§] sowie den gewichteten R-Faktor^{§§} überprüft^{§§§}. In Tab.31 sind die wichtigsten Daten bezüglich Lösung und Verfeinerung der Strukturen zusammengestellt; Tab.32 enthält die verwendeten Rechenprogramme.

$$\S: R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$\S\S: R_w = \left[\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{1/2}$$

§§§: Tabellen der gemessenen und berechneten Strukturfaktoren sind in einem eigenen Band zusammengefaßt und im Sekretariat des Instituts für Anorganische Chemie und Analytische Chemie deponiert

Tabelle 31: Lösung und Verfeinerung der Strukturen

Rechen- operation / Substanz	Ge_3Ph_8	$n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}\times 2\text{PhH}$	$\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{SiMexCS}_2$	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$
E-Statistik ^{a)}	z	z	z oder a	z	z
Pattersonsynthese	+	+	-	-	-
Statistische Phasen- bestimmung	-	-	+	+	+
Anzahl der Fourier- (Differenzfourier)- Synthesen	5	3	2	4	2
Cyclenzahl der iso- tropen Verfeinerung	8	4	6	4	6
Cyclenzahl der aniso- tropen Verfeinerung	16 ^{b)}	8	7	12	12 ^{b)}
Anzahl der Verfeiner- ten Parameter (Reflexe/Parameter)	221 (19)	345 (14)	290 (17)	542 (11)	279 (24)
Gewichtssatzung mit q	0.00077	0.00619	0.01214	0.00393	0.01490
Parameteränderung im letzten Cyclus	<0.3σ	<0.6σ	<0.4σ	<0.2σ	<0.1σ
R-Wert	0.075	0.054	0.060	0.062	0.067
R _w -Wert	0.090	0.073	0.077	0.089	0.097

a) z=zentrosymmetrisch

a=azentrisch

b) Schweratome anisotrop, C-Atome isotrop verfeinert

Tabelle 32: Verwendete FORTRAN-Programme zur Strukturberechnung

Programm	Verwendung	Literatur
CELSIUS	Verfeinerung von Gitterkonstanten	128)
CORINC	Korrektur der Rohintensitäten	129)
MULTAN-78	Statistische E-Tests, Statistische Phasenbe- stimmung	130)
SHELX-76	Absorptionskorrektur u. Absolutierung der In- tensitätswerte, Patterson-, Fourier-, Differenz- fourier-Synthese, Least-Squares-Verfeinerung	131)
ORFFE	Analyse der intra- und intermolekularen Geometrie	132)
GEOM-78	Analyse der intra- und intermolekularen Geometrie	133)
PLUTO-78	Plotprogramm (Molekül-, Kalotten-, Kristallstruk- tur-Plots)	133)

5. Thermoanalytische Untersuchungen

5.1 Thermogravimetrie

Wie in Kap.3.3.5 erwähnt, wurden die Gehalte an Kristall-Lösungsmittel der dargestellten Polygermane thermogravimetrisch bestimmt. Die Abgabe der Kristall-Solvenzien erfolgte dabei generell in Form von Ein-Stufen-Prozessen. Der Methylenchlorid-Gehalt einer aus CH_2Cl_2 /Ether kristallisierten $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeCl}$ -Probe ließ sich nicht mit Hilfe der Thermowaage ermitteln, da gleichzeitig mit der Abgabe des Kristall- CH_2Cl_2 Zersetzung des Chlorgermans eintrat. Tab.33 enthält die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen.

Tabelle 33: Thermogravimetrische Bestimmung von Kristall-Lösungsmittelgehalten (Die geschätzte Fehlertoleranz beträgt $\pm 6\%$ für die Temperaturangaben und $\pm 3\%$ für die ermittelten Gewichtsverluste^{a)})

Verbindung	Abgabe-Temperatur des Kristall-Lösungsmittels/ $^{\circ}\text{C}$	% Gewichtsverlust	
		gemessen	berechnet
$\text{Ph}_3\text{Si}(\text{GePh}_2)_2\text{SiPh}_3 \times 2\text{PhH}$	49	13.9	13.8
$\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GePh}_2)_2\text{GePh}_3 \times 2\text{PhH}$	76	12.1	12.8
$\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{GePh}_2)_2\text{SnPh}_3 \times 2\text{PhH}$	58	12.1	11.9
$\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{GePh}_2)_2\text{SnPh}_3 \times 2\text{CS}_2$	27	11.0	11.7
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeCl} \times \text{CS}_2$	97	7.0	7.0
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMex} \times \text{CS}_2$	98	7.4	7.4
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeMex} \times \text{CS}_2$	89	6.5	7.1
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeMexPhH}$	126	7.3	7.3
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnMexPhH}$	78	6.8	7.0

a) Die angegebenen Fehlerquoten beziehen sich auf die Auswertung der Thermogramme; die apparaturspezifischen Fehler sind dagegen vernachlässigbar

Entsprechend den Ausführungen in Kap.4.3.2, steht der Kristall-Lösungsmittelgehalt offensichtlich in direktem Zusammenhang mit der Packung der Polygermane in der Kristallstruktur, wobei die Solvensmoleküle die Koordinationslücken der Kontaktsphäre schließen. Obige Ergebnisse lassen sich somit in der Weise interpretieren, daß die mehr gestreckte Molekülgestalt der n-Bu-

tan-Analoga (2 Kristall-Lösungsmittelmoleküle) in der Regel (Ausnahme $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$) eine weniger geschlossene Koordination ermöglicht, als die kompaktere Molekülstruktur der Isobutanderivate (1 Kristall-Lösungsmittelmolekül).

5.2 Untersuchung plastisch-kristalliner Hochtemperaturmodifikationen von phenylierten Polygermanen

Am Beispiel von Octaphenyltrigerman wurde erstmals bei einem phenylierten Polygerman die Umwandlung in eine plastisch-kristalline Hochtemperaturmodifikation beobachtet⁴⁷⁾. Weitere diesbezügliche Untersuchungen ergaben, daß auch das isostrukturelle $\text{Ph}_3\text{GeSiPh}_2\text{GePh}_3$ sowie die Viererketten $\text{Ph}_3\text{M}(\text{GePh}_2)_2\text{MPh}_3$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$) plastische Mesophasen bilden. Ein entsprechendes Verhalten zeigen die perphenylierten Germaniumhomocyclen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ und $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$ ¹²³⁾.

Die Umwandlung eines "normalen Kristalls" in einen "plastischen Kristall" ist neben dem optischen Befund durch eine auffallend hohe Umwandlungsentropie ($\Delta S_{\text{U}} > 70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ für die phenylierten Ge-Ketten) gekennzeichnet, während die Entropiewerte des Übergangs vom plastischen Zustand in die isotrope Schmelze in der Regel unter $20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ liegen^{134), 135)}. Röntgenographische Untersuchungen an plastischen Modifikationen ergaben ausnahmslos das Vorliegen hochsymmetrischer Kristallstrukturen, wobei in vielen Fällen ein kubisches System realisiert ist. Die Röntgenaufnahmen plastischer Kristalle zeigen nur eine geringe Anzahl von Reflexen, was mit einem hohen Maß an angeregter thermischer Bewegung oder alternativ mit einer statistischen Fehlordnung der Moleküle erklärt werden kann¹³⁶⁾, wodurch die Intensität, insbesondere der Reflexe höherer Ordnung, stark beeinträchtigt wird. Als Bewegungszustände der meist rotationselliptischen Moleküle kommen nach den bisher verfügbaren Röntgendaten synchrone Molekültorsionen in Frage. Dagegen sind freie Rotationen um die Hauptträgheitsachsen¹³⁷⁾ unwahrscheinlich, wie ein Vergleich der gefundenen Gitterkonstanten mit den Radien der molekularen Rotationskörper zeigt^{123), 138)}.

5.2.1 Optische Untersuchungen

Als primäre qualitative Bestimmungsmethode für das Phasenverhalten der oben erwähnten Polygermane diente die optische Untersuchung von Kristallindividuen unter dem Schmelzpunktmikroskop. Im Umwandlungsbereich werden die Kristalle zunächst opak und im Anschluß an die Phasenumwandlung wieder transparent. Oberhalb der Umwandlungstemperatur verlieren die Kristalle ihre Sprödigkeit und lassen sich durch Druck auf das Deckblättchen plastisch verformen. Als weiteres charakteristisches Verhalten beobachtet man einen Ring von tröpfchenförmig kondensiertem Sublimat um die plastischen Kristalle ("Schwitzen" der Kristalle), während die Sublimation im "Normalfall" zur Ausbildung eines Kristallitenkranzes führt. Bei eingeschobener Polarisations-einrichtung zeigen die plastischen Modifikationen optische Anisotropie, d.h. es liegt eine nichtkubische Kristallstruktur vor.

5.2.2 DSC-Messungen

Die Umwandlung der genannten Germanium-Oligomere in den plastisch-kristallinen Zustand wurde quantitativ über DSC-Messungen bestimmt. Die mehrfache Wiederholung der kalorischen Messungen ergab, daß letztere Phasenübergänge sämtlich reversible Prozesse darstellen. Im Falle der Dreierketten $\text{Ph}_3\text{GeMPH}_2\text{GePh}_3$ ($M=\text{Si, Ge}$) gilt dies auch für den Schmelzvorgang, während die n-Butan-analogen Verbindungen $\text{Ph}_3\text{M}(\text{GePh}_2)_2\text{MPH}_3$ ($M=\text{Si, Ge}$) im Schmelzbereich Zersetzung zeigen. In Abb.22 ist stellvertretend das DSC-Diagramm von Octaphenyl-2-sila-1,3-digermopropan dargestellt. Tab.34 gibt einen Überblick über die erhaltenen kalorischen Meßdaten.

Tabelle 34: Kalorische Meßdaten^{a)} der Phasenumwandlungen

Verbindung	$T_U/^{\circ}\text{C}$	$T_F/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_U/\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H_F/\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_U/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta S_F/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\text{Ph}_3\text{GeSiPh}_2\text{GePh}_3$	252	293	38.86	2.20	74.0	3.8
$\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{GePh}_3$ ^{b)}	248	293	45.3	3.0	86.9	5
$\text{Ph}_3\text{Si}(\text{GePh}_2)_2\text{SiPh}_3$	246	-c)	49.24	-c)	94.9	-c)
$\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GePh}_2)_2\text{GePh}_3$	227	-c)	54.89	-c)	109.8	-c)

a) U-indizierte Größen beziehen sich auf die Umwandlung in den plast. kristallinen Zustand,

F-indizierte Größen beziehen sich auf den Schmelzprozeß

b) siehe Literaturzitat 47)

c) Zersetzung im Schmelzbereich

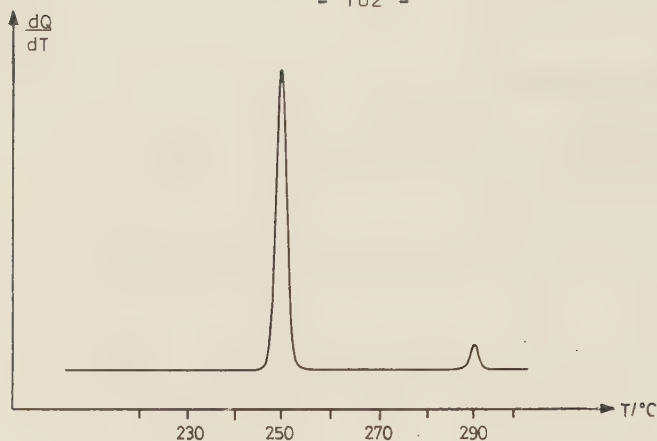


Abbildung 22: DSC-Diagramm von $\text{Ph}_3\text{GeSiPh}_2\text{GePh}_3$

5.2.3 Temperaturabhängige Pulveraufnahmen

Mit Hilfe einer Guinierkamera, die über eine Heizeinrichtung verfügte, konnte die Phasenumwandlung in die plastische Modifikation röntgenographisch verfolgt werden. Oberhalb der Umwandlungstemperatur verminderte sich die Anzahl der Interferenzlinien von ca. 50 auf 4 (Dreierketten) bzw. 6 (Viererketten) Beugungsringe. Der Phasenübergang in den plastisch-kristallinen Zustand war bei allen untersuchten Polygermanen von einem mehr oder minder ausgeprägten Zusammensintern und "Wandern" der Pulverpräparate im Markröhrchen begleitet, so daß keine konstante Zentrierung der Proben im Röntgenstrahl erzielt werden konnte. Infolge der resultierenden Unschärfe der Reflexlinien wurde daher auf eine quantitative Auswertung, im Sinne einer Indizierung der Guinieraufnahmen, verzichtet.

5.3 Experimenteller Teil

Zur optischen Untersuchung der Phasenübergänge wurde ein Schmelzpunktmikroskop mit zuschaltbarer Polarisations-einrichtung (Gerät s. Kap. 3.3.5) verwendet. Reproduzierbare Ergebnisse ließen sich mit Einkristallen und einer Aufheizgeschwindigkeit von $5^\circ/\text{min}$

erzielen. Die thermogravimetrischen Bestimmungen (Gerät s.Kap. 3.3.5) erfolgten im 2-5 mg Bereich bei einer Heizrate von $5^{\circ}/\text{min}$. Für die kalorischen Messungen standen die Geräte DSC 2C (PERKIN ELMER) und DSC 20/TC10 (METTLER) zur Verfügung. Die DSC-Untersuchungen wurden mit einer Einwaage von 3-7 mg bestritten, wobei die Scanrate $5^{\circ}/\text{min}$ betrug. Durch rechnerische Integration der endothermen Umwandlungspicks mit Hilfe der angeschlossenen Computereinheiten ließen sich die genauen Enthalpiewerte bestimmen. Die angegebenen Temperaturwerte und Entropiedaten beziehen sich auf die Peakschwerpunktstemperaturen. Zur röntgenographischen Untersuchung der plastischen Hochtemperaturmodifikationen diente eine Temperatur-programmierbare Guinier-Simon-Kamera der Fa. ENRAF-NONIUS.

6. Spektroskopische Analyse

6.1 Massenspektren

Massenspektren stellen das wichtigste analytische Hilfsmittel zur Identifizierung von phenylierten Polygermanen dar. Dies liegt zum einen daran, daß, entsprechend der hohen Stabilität der perorganosubstituierten Kettenverbindungen, in vielen Fällen das Molekülion im Spektrum auftritt und somit eine genaue Molmassebestimmung ermöglicht wird. Andererseits gestattet es die charakteristische Isotopenverteilung des Germaniums, eine sichere Zuordnung der Fragmentpeaks durch rechnerische Simulation der Isotopenmuster¹³⁹⁾ zu treffen. Abb.23 verdeutlicht die Abhängigkeit der Peakstruktur von der Anzahl der gebundenen Ge-Atome am Beispiel der Molekülionen von Ge_2Ph_6 , Ge_3Ph_8 und $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ (die Phenylsubstituenten besitzen keinen wesentlichen Einfluß auf das Isotopenmuster).

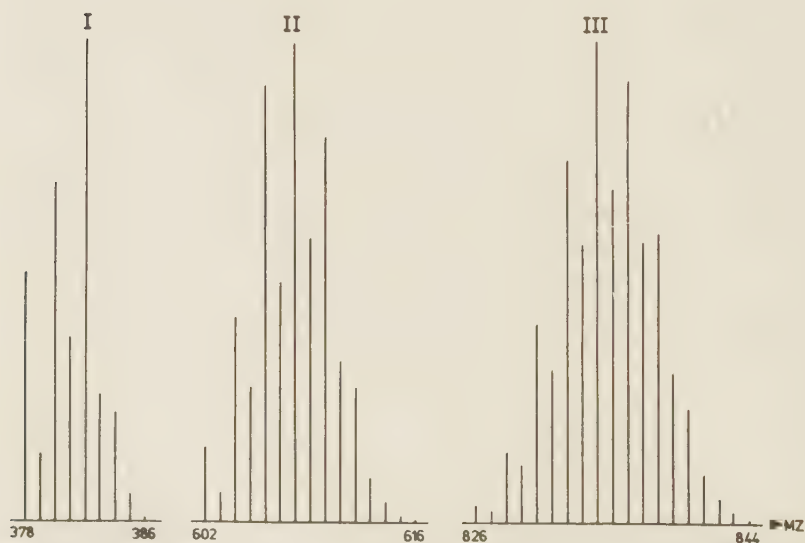


Abbildung 23: Isotopenverteilung der Molekülpeaks von GePh_4 (I), Ge_2Ph_6 (II) und Ge_3Ph_8 (III) (MZ=Massenzahl)

Die Massenspektren der untersuchten Polygermane wurden bereits in Kap.3.3.2.5-3.3.3.6 aufgeführt. Nachfolgend wird auf das Fragmentierungsverhalten dieser Verbindungen unter systematischen Gesichtspunkten eingegangen.

6.1.1 Gemeinsamkeiten und Besonderheiten im Fragmentierungsverhalten der phenylierten Polygermane

Unter den vorgegebenen massenspektrometrischen Meßbedingungen wurden nur im Falle von Decaphenyltetragerman metastabile Ionen mit geringer Intensität beobachtet, so daß die Erstellung detaillierter Fragmentierungsschemata für die einzelnen Polygermane nicht möglich war. Die Analyse des Tetragerman-Spektrums ergab einen primären Zerfall des Molekülions unter Abspaltung von $\text{Ph}_3\text{Ge}\cdot$ ($\rightarrow \text{Ge}_3\text{Ph}_7^+$) bzw. GePh_4 ($\rightarrow \text{Ge}_3\text{Ph}_6^{*+}$, metastabiles Ion mit $m/e \approx 435$). Der weitere Abbau scheint bevorzugt über den Verlust von GePh_2 -Einheiten zu erfolgen, was im Einklang mit dem durch KÜHLEIN und NEUMANN¹⁴⁰⁾ für die phenylierten Ge-Homocyclen $(\text{GePh}_2)_n$ ($n:4,5,6$) bestimmten Fragmentierungsverhalten steht.



Die Interpretation der Massenspektren in bezug auf die isomere Struktur der untersuchten Germanium-Oligomere wurde erschwert durch das Auftreten von Fragmentionen, die einen Substituenten-transfer entlang des Kettengerüsts bzw. eine Eliminierung von Molekül-zentralen Kettengliedern im Massenspektrometer voraussetzen. Ersteres Phänomen ist offenbar typisch für organosubstituierte Kettenmoleküle der 4.Hauptgruppe, wie diverse Untersuchungen an acyclischen^{15),36),141)} und cyclischen¹⁴⁰⁾ Spezies ergaben. In den folgenden Kapiteln werden die Spektren der strukturgleichen Polygermane insbesondere im Hinblick auf die angesprochenen Umlagerungsprozesse miteinander verglichen.

6.1.1.1 Massenspektren der perphenylierten Propane

In Tab.35 sind die Massenspektren der Propan-Analoga $\text{Ph}_3\text{GeMPh}_2\text{GePh}_3$ (M:Si,Ge) gegenübergestellt. Fragmentionen, die durch direkten Zerfall der Polygermane entstanden sein könnten, werden im folgenden als "Strukturspezifische Bruchstücke" bezeichnet, solche, die eine Umlagerung der Substituenten- oder Gerüststruktur voraussetzen, tragen die Bezeichnung "Strukturfremde Bruchstücke". Angegeben sind jeweils alle Fragmente, die mindestens ein Schweratom enthalten.

Tabelle 35: Vergleich der Massenspektren von $\text{Ph}_3\text{GeMPh}_2\text{GePh}_3$ (M=Si,Ge)

Strukturspezifische Bruchstücke von $\text{Ph}_3\text{GeMPh}_2\text{GePh}_3$	% Rel. Intensität M=Si	% Rel. Intensität M=Ge	Strukturfremde Bruchstücke von $\text{Ph}_3\text{GeSiPh}_2\text{GePh}_3$ (% Rel. Intensität)
$\text{Ge}_2\text{MPh}_8^{*+} (=M^{*+})$	6	6	$\text{Ge}_2\text{Ph}_4^{*+} (14)$
GeMPh_5^+	33	12	$\text{SiPh}_3^+ (100)$
GeMPh_4^{*+}	13	16	
GePh_3^+	16	100	
MPh_2^{*+}	15	17	
GePh^+	15	22	

Als primäres Zerfallsprodukt des Molekülkations tritt bei beiden homologen Propanen das Bruchstück $\text{GeMPh}_5^+ (=M^{*+} - \text{GePh}_3^{\bullet})$ auf. Entsprechend dem Fragmentierungsverhalten von Decaphenyltetragerman (s.o.) ist zudem ein Phenyltransfer unter Abspaltung von GePh_4 aus dem Molekül-Kation wahrscheinlich, der zu GeMPh_4^{*+} führt. Im Falle der Si-Verbindung kommt darüber hinaus ein Primärzerfall unter Eliminierung von SiPh_4 für die Bildung von $\text{Ge}_2\text{Ph}_4^{*+}$ in Frage, was eine zweifache Phenylübertragung erfordert. Ph_3Ge^+ stellt das häufigste und somit stabilste Fragment des Trigermanabbaus dar, während bemerkenswerterweise das durch Phenyltransfer entstandene Ph_3Si^+ als Basispeak im Silanspektrum erscheint. Somit ergibt sich eine eindeutig bevorzugte Wanderungstendenz der Phenylsubstituenten von Ge- zu Si-Atom. Dieses Ergebnis entspricht der Annahme von CHAMBERS und GLOCKLING⁽¹⁴¹⁾, wonach

Substituenten R bei der massenspektrometrischen Umlagerung von Kettenmolekülen mit Heterogerüstbindung bevorzugt auf jene Gerüstatome M übertragen werden, welche die stabilsten M-R-Bindungen ausbilden ($E_{\text{Diss}}(\text{Ge-Ph}) \approx 280 \text{ KJ/mol}$, $E_{\text{Diss}}(\text{Si-Ph}) \approx 320 \text{ KJ/mol}$, $E_{\text{Diss}}(\text{Sn-Ph}) \approx 340 \text{ KJ/mol}$).

6.1.1.2 Massenspektren der perphenylierten n-Butane

Tab.36 gibt einen Überblick über die Fragmentierung der n-Butan-Analoga $\text{Ph}_3\text{M}(\text{GePh}_2)_2\text{MPh}_3$ im Massenspektrometer.

Tabelle 36: Vergleich der Massenspektren von $\text{Ph}_3\text{M}(\text{GePh}_2)_2\text{MPh}_3$ (M=Si, Ge, Sn, Pb)

Strukturspezifische Bruchstücke von $\text{Ph}_3\text{M}(\text{GePh}_2)_2\text{MPh}_3$	% Rel. Intensität				Strukturfremde Bruchstücke von $\text{Ph}_3\text{M}(\text{GePh}_2)_2\text{MPh}_3$	% Rel. Intensität		
	M=Si	M=Ge	M=Sn	M=Pb		M=Si	M=Sn	M=Pb
$\text{Ge}_2\text{M}_2\text{Ph}_{10}^{*+} (= \text{M}^{*+})$	2	5	1	—	$\text{M}_2\text{GePh}_6^{*+}$	—	3	—
$\text{Ge}_2\text{MPh}_7^+$	4	33	10	4	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6^{*+}$	—	—	32
$\text{Ge}_2\text{MPh}_6^{*+}$	15	27	13	—	Ge_2Ph_5^+	—	13	—
GeMPh_5^+	40	32	3	14	GePh_4^{*+}	—	—	22
$\text{Ge}_2\text{Ph}_4^{*+}$	2	}3	—	—	GePh_3^+	5	100	100
GeMPh_4^{*+}	3		3	5				
GeMPh_3^+	—	—	10	—				
MPh_3^+	100	100	12	99				
MPh_2^{*+}	—	}2	4	—				
GePh_2^{*+}	—		12	16				
MPh^+	—	}5	21	8				
GePh^+	6		10	12				
M^+	—	—	—	3				

Für Si-, Ge- und Sn-homologe Viererkette kann man eine Verflüchtigung zur Ionenquelle ohne nennenswerte Zersetzung annehmen (vgl. DSC-Befund, Kap.5.2.2), so daß deren Fragmentierung im wesentlichen ionisationskontrolliert sein sollte und somit vergleichend diskutiert werden kann. Im Spektrum von $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$ äußert sich die relative Instabilität der Ge-Pb-Bindung durch den vergleichsweise geringen Anteil der beide Schweratome enthaltenden Fragmentionen ($\text{Ge}_2\text{PbPh}_7^+$, GePbPh_5^+ , GePbPh_4^{*+}) am Gesamtionenstrom. Für den Zerfall der Pb-Verbindung ist dabei die unter den Meßbedingungen einsetzende thermo-

lytische Zersetzung der Probe wesentlich, bei der u.a. Ge_2Ph_6 und GePh_4 entstehen (s. entsprechende Molekülionen).

Als Grundlage zur Diskussion des massenspektrometrischen Abbaus der perphenylierten Viererketten kann das bereits beschriebene Fragmentierungsverhalten von Decaphenyltetragerman herangezogen werden. Danach hat man für Si-, Ge- und Sn-Derivat einen Primärzerfall des Molekülions unter Abspaltung von

$\text{Ph}_3\text{M}^+(\rightarrow\text{Ge}_2\text{MPh}_7^+)$ bzw. $\text{MPh}_4(\rightarrow\text{Ge}_2\text{MPh}_6^{*+})$ anzunehmen. Das im Spektrum von $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{GePh}_2)_2\text{SnPh}_3$ auftretende Fragmention $\text{Sn}_2\text{GePh}_6^{*+}$ ist auf eine konkurrierend hierzu erfolgende Eliminierung von GePh_4 zurückzuführen, die einen zweifachen Phenyltransfer erfordert. Die Bruchstücke GeMPh_5^+ und GeMPh_4^{*+} entsprechen einem Abbau der beiden erstgenannten Zerfallsprodukte durch GePh_2 -Verlust. Die Bildung von GeSnPh_4^{*+} ist alternativ über einen Zerfall von $\text{Sn}_2\text{GePh}_6^{*+}$ unter SnPh_2 -Abspaltung möglich.

Bezüglich der Phenylwanderungstendenz von M- zu Ge-Atom besteht ein deutlicher Unterschied zwischen Si- und Sn-Verbindung, wie sich aus den relativen Häufigkeiten der diesbezüglichen Umlagerungsfragmente ablesen läßt. So stellt das Bruchstück Ph_3Ge^+ den Basispeak im Stannanspektrum dar, während es bei der Fragmentierung des Silans nur in geringem Maße entsteht (5% rel. Intensität). Ferner finden die Fragmentionen $\text{Sn}_2\text{GePh}_6^{*+}$ (s.o.) und Ge_2Ph_5^+ des Sn-Derivats keine Entsprechung im Massenspektrum von $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{GePh}_2)_2\text{SiPh}_3$. Ein Vergleich der Dissoziationsenergie von Ge-Ph-(≈ 280 KJ/mol, s.o.) und Sn-Ph-Bindung (≈ 250 KJ/mol¹⁴²) zeigt, daß die in hohem Maße erfolgte Phenylgruppenübertragung von Zinn auf Germanium den in Kap.6.1.1.1 angesprochenen Umlagerungstrend bestätigt.

6.1.1.3 Massenspektren der Isobutane $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MMe}$

Der massenspektrometrische Abbau der Isobutane $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MMe}$ ist in Tab.37 dargestellt.

Tabelle 37: Vergleich der Massenspektren von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MMe}$ (M=Si, Ge, Sn)

Strukturspezifische Bruchstücke von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MMe}$	% Rel.Intensität M=Si M=Ge M=Sn			Strukturfremde Bruchstücke von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MMe}$	% Rel.Intensität M=Si M=Ge M=Sn		
$\text{Ge}_3\text{MPh}_9\text{Me}^{++}(=\text{M}^{++})$	—	3	1	$\text{Ge}_3\text{Ph}_6^{++}$	3	— ^{a)}	—
$\text{Ge}_2\text{MPh}_6\text{Me}^+$	16	30	13	Ge_2Ph_5^+	—	]9	6
$\text{Ge}_2\text{MPh}_6^{++}$	—	26	5	GeMPh_5^+	8		—
$\text{Ge}_2\text{MPh}_5\text{Me}^{++}$	18	26	3	$\text{GeMPh}_4\text{Me}^+$	28	]12	—
$\text{GeMPh}_3\text{Me}^{++}$	—	—	3	$\text{Ge}_2\text{Ph}_4\text{Me}^+$	—		7
GeMPh_3^+	—	—	11	MPh_3^+	100	— ^{a)}	—
$\text{GeMPh}_2\text{Me}^+$	—	—	7	GePh_2Me^+	—	]39	26
GeMPh_2^+	—	—	2	MPh_2Me	92		—
GePh_3^+	49	100	100	MPh^+	—	— ^{a)}	14
GePh_2^{++}	4	6	6				
GePh^+	22	13	9				

a): Das Bruchstück könnte im Falle der Ge-Homo-
verbindung beim direkten Zerfall entstanden
sein

Die Spektren der drei Isobutan-Derivate enthalten als Primär-
fragment übereinstimmend den $(\text{M}^{++}-\text{GePh}_3^+)$ -Peak sowie das Bruch-
stück $\text{Ge}_2\text{MPh}_5\text{Me}^{++}$. Das übrige Fragmentierungsverhalten ist ent-
scheidend durch die unterschiedliche Wanderungstendenz der Sub-
stituenten geprägt, die sich wiederum über eine Stabilitätsbe-
trachtung der einzelnen M-R-Bindungen (M:Si, Ge, Sn, R:Me, Ph) er-
klären läßt (vgl. Kap.6.1.1.1).

Beim Zerfall der Si-Verbindung spielt erwartungsgemäß der Phenyl-
transfer von Ge- zu Si-Atom eine entscheidende Rolle. Das Bruch-
stück $\text{GeSiPh}_4\text{Me}^+$ entspricht einer einfachen Phenylwanderung,
während die Fragmente GeSiPh_5^+ , SiPh_2Me^+ und SiPh_3^+ eine zwei-
bzw. dreifache Phenylübertragung voraussetzen. Die beiden letzt-
genannten strukturfremden Ionen stellen dabei die häufigsten
Bruchstücke im Silanspektrum dar. Die Bildung von $\text{Ge}_3\text{Ph}_6^{++}$ legt
darüber hinaus einen dreifachen Phenyltransfer zum Silizium unter
Eliminierung von Ph_3SiMe aus der Mutterverbindung nahe. Eine
Methylübertragung auf Germanium ist anhand der Umlagerungsfrag-
mente nicht nachzuweisen und aufgrund des Stabilitätsunterschieds
zwischen Si-Me- ($E_{\text{Diss}} \approx 310 \text{ KJ/mol}^{143})$) und GeMe-Bindung ($E_{\text{Diss}} \approx$
 $270 \text{ KJ/mol}^{143})$) nicht sehr wahrscheinlich.

Entsprechend der vergleichsweise schwachen Sn-Me-Bindung ($E_{\text{Diss}} \approx 220 \text{ KJ/mol}^{143}$) erfolgt im Falle des Stannans eine Methylierwanderung von Sn- zu Ge-Atom, wie die Bruchstücke $\text{Ge}_2\text{Ph}_4\text{Me}^+$ und GePh_2Me^+ belegen. Daneben findet ein Phenyltransfer zum Zinn statt, der sich im Auftreten des Fragmentions PhSn^+ äußert. Allerdings ist dieser Umlagerungsprozeß offensichtlich weit weniger begünstigt als beim homologen Silan, was ein Vergleich der relativen Intensitäten der resultierenden Fragmente deutlich macht. Die Bruchstücke Ge_2Ph_5^+ und $\text{Ge}_2\text{Ph}_4\text{Me}^+$ sind signifikant für eine Umlagerung des Kettengerüsts im Sinne einer Eliminierung des zentralen Sn-Atoms, bei der sich die stabilere Ge-Ge-Bindung bildet.

Im Falle der Ge-Homoverbindung kann anhand der strukturfremden Ionen nicht zwischen Methyl- und Phenylwanderung unterschieden werden. Da sich die Energiebeträge zur Ablösung von Methyl- ($E_{\text{Diss}} \approx 270 \text{ KJ/mol}^{143}$) und Phenylsubstituent ($E_{\text{Diss}} \approx 280 \text{ KJ/mol}$, s.o.) nicht sehr voneinander unterscheiden, sind synchrone Migrationsprozesse von Alkyl- und Arylgruppe wahrscheinlich und schon vor der Fragmentierung des Moleküls denkbar¹⁴¹).

6.1.1.4 Massenspektren der perphenylierten Isobutane

Die Massenspektren der Isobutan-Analoga $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MPh}$ sind in Tab.38 vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 38: Vergleich der Massenspektren von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MPh}$ (M=Ge,Sn)

Strukturspezifische Bruchstücke von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MPh}$	% Rel. Intensität M=Ge M=Sn		Strukturfremde Bruchstücke von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{MPh}$	% Rel. Intensität M=Ge M=Sn	
$\text{Ge}_2\text{MPh}_7^+$	14	11	Ge_2Ph_5	14	11
$\text{Ge}_2\text{MPh}_6^{++}$	30	36			
GeMPh_4^{++}	2	—			
GeMPh_3^+	—	16			
GePh_3^+	100	100			
GePh_2^+	15	7			
MPh^+	] 26	15			
GePh^+		8			

Wie im Falle der bisher besprochenen Polygermane, ergibt sich für die beiden perphenylierten Isobutane ein Primärzerfall unter Abspaltung von $\text{Ph}_3\text{Ge}^\bullet (+\text{Ge}_2\text{MPh}_7^+)$. Entsprechend dem Zerfallsverhalten von Decaphenyltetragerman kann das Bruchstück $\text{Ge}_2\text{MPh}_6^{\bullet+}$ als $(\text{M}^{\bullet+}-\text{GePh}_4)$ -Peak angesehen werden. Das beiden Spektren gemeinsame Fragmentation Ge_2Ph_5^+ erfordert eine Umlagerung, die beim Stannan einer Eliminierung des Heterogerüstatoms entspricht (Bildung der stabileren Ge-Ge-Bindung), während für die Ge-Homoverbindung Eliminierung bzw. Phenyltransfer auf das Gerüst-zentrale Ge-Atom gleichermaßen wahrscheinlich sind. Eine Phenylwanderung zum Zinn ist anhand der Stannanfragmentierung nicht nachzuweisen, jedoch im Hinblick auf das Zerfallsverhalten von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnMe}$ (vgl. Kap.6.1.1.3) nicht auszuschließen.

Die beiden isomeren Tetragermane, $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GePh}_2)_2\text{GePh}_3$ (vgl. Kap. 6.1.1.2) und $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GePh}$ zeigen eine qualitative Übereinstimmung in der Fragmentbildung. Das Auftreten des Molekülpeaks im Spektrum des n-Isomeren läßt auf eine höhere Stabilität der linearen Kette gegenüber der Verbindung mit Isobutangerüst schließen, was im Zusammenhang mit der geringeren sterischen Spannung von n- $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ gesehen werden kann.

6.2 ^{13}C -NMR-Spektren

^{13}C -NMR-Spektren stellen im Bereich der acyclischen phenylierten Polygermane die geeignete spektroskopische Ergänzung zur Massenspektrometrie dar, da sie in der Regel eindeutige Aussagen in bezug auf die isomere Struktur dieser Verbindungen zulassen. Die Interpretation der Spektren wird dadurch erleichtert, daß sich die jeweils an einem Schweratom gebundenen Phenylsubstituenten, im Unterschied zur anisotropen konformativen Ausrichtung im Feststoff, beim ^{13}C -NMR-Experiment äquivalent verhalten. Somit ergibt sich (bei ^1H -Breitbandentkopplung) pro chemisch unterschiedener MPh_3 - bzw. MPh_2 -Gruppe nur jeweils ein Satz von maximal vier Signalen, entsprechend der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der vier nichtäquivalenten C-Atome von monosubstituiertem Benzol. Phenylderivate der 4.Hauptgruppe zeigen generell eine Tieffeldverschiebung der C-Signale gegen-

Über dem Benzolwert (128.5 ppm), wobei der Grad der Abweichung i.a. in der Reihenfolge C-1>C-2,6>C-4>C-3,5 abnimmt^{144),145)}. Infolge behinderter Spin-Gitter-Relaxation des an M gebundenen C-1 ist die Intensität des korrespondierenden Signals geringer als der relativen Häufigkeit des genannten C-Atoms entspricht, wonach ein Intensitätsverhältnis C-1:C-2,6:C-3,5:C-4=1:2:2:1 zu erwarten wäre. In geringerem Maße beeinflusst letzterer Effekt auch die Signalstärke der C-2,6-Resonanzen.

Die Zuordnung der in den folgenden Kapiteln diskutierten ¹³C-NMR-Spektren der synthetisierten Polygermane erfolgte im Hinblick auf die relative Intensität der gemessenen Signale sowie durch Vergleich mit den Literaturwerten¹⁴⁵⁾ bezüglich M₂Ph₆ (Zuordnung der Spektren der Ge-Homo- und Heteroketten) und Ph₃GeCl (Zuordnung der Halopolygerman-Spektren). Wo nicht anders vermerkt, wurden die NMR-Untersuchungen mit in CDCl₃ gelösten Proben durchgeführt.

6.2.1 ¹³C-NMR-Daten der Germanium-Homoketten

Tab.39 enthält die ¹³C-NMR-Verschiebungen der perorganosubstituierten Ge-Homoketten. Zum Vergleich sind die für Ge₂Ph₆¹⁴⁵⁾ bestimmten Literaturwerte gegenübergestellt.

Tabelle 39: ¹³C-NMR-Daten der perorganosubstituierten Ge-Homoketten/ppm (rel. gegen TMS)

Verbindung		C1	C-2,6	C-3,5	C-4	CMe
Ph ₃ GeGePh ₂ GePh ₃ ^{a)}	Ph ₃ Ge-	137.4	135.7	128.1	128.5	-
	-Ph ₂ Ge-	137.6	136.3	128.2	128.5	-
Ph ₃ Ge(GePh ₂) ₂ GePh ₃	Ph ₃ Ge-	137.7	135.7	127.9	128.4	-
	-Ph ₂ Ge-	137.7	136.5	127.9	128.2	-
(Ph ₃ Ge) ₃ GeMe		138.0	135.7	127.9	128.3	-3,3 ^{b)}
(Ph ₃ Ge) ₃ GePh	Ph ₃ Ge-	138.3	136.0	127.9	128.4	-
	PhGe-	137.3	138.1	127.6	128.3	-
Ph ₃ GeGePh ₃ ^{c)}		137.3	135.5	128.2	128.6	-

a) vgl. Literaturzitat 47)

b) ¹H-NMR: δ(Me)=0.95 ppm(s)

c) vgl. Literaturzitat 145)

Die den Ph_3Ge -Gruppen zuzuordnenden Phenylsignale zeigen eine weitgehende lagemäßige Übereinstimmung, insbesondere in den C-2,6, C-3,5 und C-4 Resonanzen und lassen sich gut mit den NMR-Daten von Ge_2Ph_6 vergleichen. Die chemischen Verschiebungen der C-1-Kerne unterscheiden sich um maximal 0.9 ppm, wobei die Signale der verzweigten Ketten etwas stärker Tieffeld-verschoben sind als die der linearen Polygermane.

Im Falle der Verbindungen mit unterschiedlichen Phenylgermylspezies (Ph_3Ge - und Ph_2Ge - bzw. Ph_3Ge - und PhGe -) weisen die C-2,6-Signale der Ph_2Ge - und PhGe -Gruppierungen die relativ größten Abweichungen von den entsprechenden Resonanzen der korrespondierenden Ph_3Ge -Gruppen auf und erscheinen generell bei tieferem Feld. Das genannte Resonanzverhalten läßt sich durch magnetische Anisotropieefflüsse¹⁴⁶⁾⁻¹⁴⁸⁾ der umgebenden Phenylgermyl-Nachbarn auf die orthoständigen C-Kerne der Molekül-zentralen Phenylringe erklären. Im Einklang damit unterscheiden sich beim perphenylierten Isobutan (Einfluß von 3 Nachbargruppen, $\Delta\delta=2.1$ ppm) die C-2,6-Daten der beiden verschiedenen Phenylgermylspezies sehr viel deutlicher als im Falle des n-Butans bzw. Propans (wesentlicher Einfluß von 2 Nachbargruppen, $\Delta\delta=0.8$ bzw. 0.6 ppm). Die Abweichungen der C-2,6-Verschiebungen der inneren Phenylsubstituenten bezüglich des Ge_2Ph_6 -Vergleichswertes betragen dabei 0.8 (Ge_3Ph_8), 1.0 ($\text{n-Ge}_4\text{Ph}_{10}$) und 2.6 ppm ($(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GePh}$).

Für das Methyl-C-Signal von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeMe}$ ergibt sich eine dem entsprechenden Meßwert von $\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_2\text{GePh}_3$ ($\delta=-2.2$ ppm⁴⁷⁾) vergleichbare Hochfeldverschiebung gegenüber TMS.

6.2.2 Chemische Verschiebungen der heterogegebenen Polygermane

Die für die heterogegebenen Polygermane erhaltenen ^{13}C -Verschiebungen sind in Tab.40 einschließlich der jeweiligen Differenzen $\Delta\delta$ zwischen gemessenem Polygermanwert und dem entsprechenden M_2Ph_6 -Literaturwert zusammengefaßt; Tab.41 enthält die im Falle der Ge-Sn- und Ge-Pb-Derivate gemessenen ^{13}C - ^nM -Kopplungskonstanten (^nM : $^{117/119}\text{Sn}$, ^{207}Pb). Anhand der Abbildungen 24 und 25 wird jeweils ein typisches Kernresonanzspektrum

mit $\{\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3\}$ bzw. ohne Kopplungssatelliten $(\text{Ph}_3\text{GeSiPh}_2\text{GePh}_3)$ vorgestellt.

Tabelle 40: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Polygermane mit Heterobindung/ppm (rel. gegen TMS) (Differenz (ppm) zwischen gemessenem Polygerman-Wert und dem entsprechenden M_2Ph_6 -Literaturwert¹⁴⁵): $\Delta\delta = \delta_{\text{Polygerman}} - \delta_{\text{M}_2\text{Ph}_6}$, M: Si, Ge, Sn, Pb)

Verbindung		C-1	C-2,6	C-3,5	C-4	CMe
Si-Derivate						
Ph ₃ GeSiPh ₂ GePh ₃	-SiPh ₂ -	133,5(-1,2)	137,0(+0,4)	127,8(-0,1)	129,2(-0,1)	-
	GePh ₃ -	137,5(+0,2)	135,9(+0,4)	128,0(-0,2)	128,4(-0,2)	
Ph ₃ Si(GePh ₂) ₂ SiPh ₃	Ph ₃ Si-	134,3(-0,4)	136,6(0,0)	127,6(-0,3)	129,1(-0,2)	-
	-GePh ₂ -	138,2(+0,9)	136,8(+1,3)	127,7(-0,5)	127,7(-0,9)	
(Ph ₃ Ge) ₃ SiMe		137,8(+0,5)	135,8(+0,3)	127,9(-0,3)	128,2(-0,4)	-3,8 ^{a)}
Sn-Derivate						
Ph ₃ Sn(GePh ₂) ₂ SnPh ₃	SnPh ₃ -	139,7(+0,5)	137,5(0,0)	128,4(-0,3)	128,4(-0,3)	-
	-GePh ₂ -	137,9(+0,6)	136,2(+0,7)	128,4(+0,2)	128,4(-0,2)	
(Ph ₃ Ge) ₃ SnMe		138,6(+1,3)	135,5(0,0)	128,1(-0,1)	128,3(-0,3)	-4,8 ^{b)}
(Ph ₃ Ge) ₃ SnPh	SnPh ₃ ^c	139,6(+0,4)	138,5(+1,0)	128,1(-0,6)	128,4(-0,3)	-
	GePh ₃ -	138,5(+1,2)	135,7(+0,2)	128,1(-0,1)	128,4(-0,2)	
Pb-Derivate						
Ph ₃ Pb(GePh ₂) ₂ PbPh ₃	PbPh ₃ -	151,8(-1,2)	138,0(+0,1)	129,2(-0,5)	127,7(-0,5)	-
	-GePh ₂ -	138,7(+1,4)	136,1(+0,6)	128,6(+0,4)	128,9(0,3)	

a) ^1H -NMR: $\delta(\text{Me})=0,90$ ppm(s)

b) ^1H -NMR: $\delta(\text{Me})=0,61$ ppm(s)

Ein Vergleich der M-Ph-Verschiebungswerte (M: Si, Ge, Sn, Pb) der Heterometallketten mit den Analogdaten der M_2Ph_6 -Derivate macht deutlich, daß die Heterogerüstbindung die Signallage der Phenyl-C-Kerne der M-Ph_n-Gruppierungen (n=1,2,3) nicht wesentlich beeinflusst. $\{\Delta\delta_{\text{max}}=1,4$ ppm; zum Vergleich: $\Delta\delta_{\text{max}}(\text{Ge-Homoketten})=2,6$ ppm, s. Kap. 6.2.1}. Zur vergleichenden Diskussion der gefundenen Meßwerte bietet sich die Reihe der homologen n-Butane $\text{Ph}_3\text{M}(\text{GePh}_2)_2\text{MPh}_3$ an.

Bezüglich der ^{13}C -Resonanzdaten der Ph_3M -Spezies ergibt sich lediglich für das C-1-Signal der Triphenylplumbylgruppe ein merklicher Unterschied zur chemischen Verschiebung von M_2Ph_6 . Einer Hochfeldverschiebung des genannten C-1-Kernes um 1.2 ppm bezogen auf Pb_2Ph_6 stehen entsprechende $\Delta\delta$ -Werte von +0.5 ($\text{M}=\text{Sn}$) und -0.4 ppm ($\text{M}=\text{Si}$) der Zinn- und Siliziumverbindung gegenüber, d.h. eine Systematik vom Standpunkt der unterschiedlichen Polarität der Ge-M-Bindungen[§] besteht nicht.

Bei den GePh_2 -Gruppen zeigen die C-1 und C-2,6-Signale die größten Abweichungen vom Ge_2Ph_6 -Bezugswert und erscheinen sämtlich bei tieferem Feld. Der Grad der C-1-Entschirmung nimmt dabei in der Reihe $\text{Sn-GePh}_2 < \text{Si-GePh}_2 < \text{Pb-GePh}_2$ zu, was der umgekehrten Entschirmungsabfolge der korrespondierenden Ph_3M -Reste entspricht (s.o.). Die relative Tieffeldverschiebung der C-2,6-Resonanzen ist für die Si-homologe Viererkette deutlich größer als im Falle der n-Butane mit Ge-Sn- und Ge-Pb-Bindung. Nimmt man an, daß die C-2,6-Verschiebungen wesentlich durch Anisotropieeffekte der Nachbargruppen beeinflußt sind, so kann der genannte Befund als Folge des gegenüber der Ge-Sn- und Ge-Pb-Bindungslänge signifikant kürzeren Ge-Si-Bindungsabstands interpretiert werden, der eine entsprechend stärkere Annäherung zwischen den Phenylsubstituenten der 1,2-benachbarten Gerüst-atome in der Siliziumverbindung erlaubt. ($\text{Ge-Sn}=264$ pm, $\text{Ge-Pb}=265$ pm, $\text{Ge-Si}=242$ pm; vgl. Kap.4.2).

Für die Si-verbrückten Polygermane ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Phenylsignale der Ph_3Ge -Gruppen mit den Vergleichsdaten von Ge_2Ph_6 ($\Delta\delta_{\text{max}}=0.5$ ppm). Gleiches trifft auf die entsprechenden C-2,6, C-3,5 und C-4 Resonanzen der Ge-Sn-Derivate zu, während die C-1-Werte der Germylstannane um 1.2 bzw. 1.3 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. Die C-1- und C-2,6-Verschiebungen der an den zentralen Heteroatomen gebundenen Phenylsubstituenten von $\text{Ph}_3\text{GeSiPh}_2\text{GePh}_3$ und $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$ sind nach Größe und Richtung deutlich voneinander verschieden. Im Falle der Si-Verbindung ist ein dominanter α -Effekt mit einer Hochfeldverschiebung des C-1-Signals um 1.2 ppm relativ zu Si_2Ph_6 zu beobachten. Dagegen bestehen beim Stannan wesent-

§: vgl. EN-Werte: Si=1.74, Ge=2.02, Sn=1.72, Pb=1.55 (Allred-Rochow-Skala)

liche β -Effekte, die zu einer Tieffeldverschiebung des C-2,6-Wertes um 1.0 ppm bezüglich Sn_2Ph_6 führen und Anisotropieeinflüssen der Ph_3Ge -Nachbarn zugeschrieben werden können.

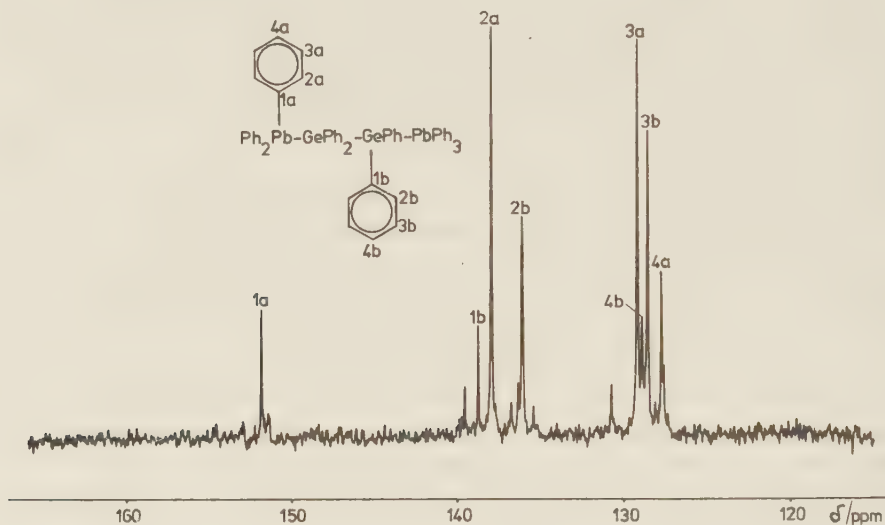


Abbildung 24: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$ (Kopplungssatelliten nicht bezeichnet)

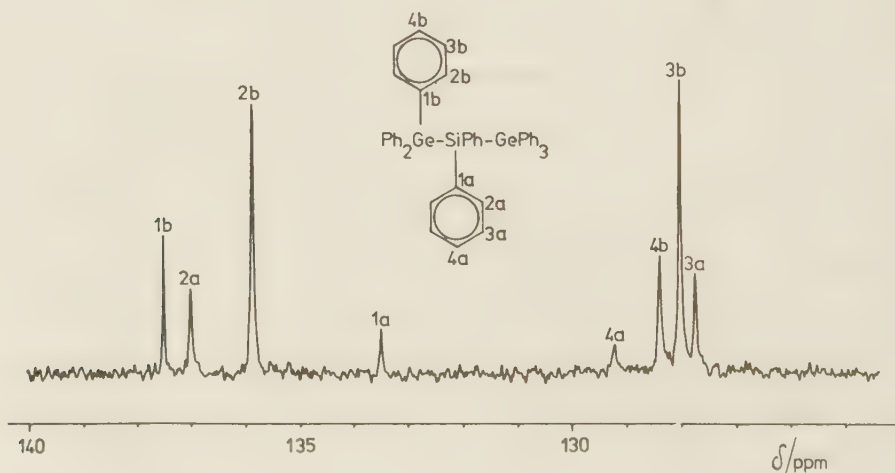


Abbildung 25: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Ph}_3\text{GeSiPh}_2\text{GePh}_3$

Die gemessenen ^{13}C - $^{117}/^{119}\text{Sn}$ und ^{13}C - ^{207}Pb -Kopplungskonstanten der Phenylstannyl- und Phenylplumbylgruppen stimmen größenordnungsmäßig mit den für die homogen gebundenen Zweierketten bestimmten Literaturdaten ¹⁴⁵⁾ überein. Entsprechende Vergleichswerte für $^{117}/^{119}\text{Sn}$ - und ^{207}Pb -Fernkopplungen mit ^{13}C -Kernen von an Germanium gebundenen Phenylsubstituenten liegen bisher noch nicht vor. Aufgrund der geringen Anzahl an Meßwerten ist eine Diskussion molekülspezifischer Einflüsse auf die Größe der gemessenen Kopplungskonstanten nicht sinnvoll.

Tabelle 41: Gemessene Kopplungskonstanten der Polygermane mit $\text{Ge-Sn}^{\text{a)}$ - und Ge-Pb -Bindung/Hz

Verbindung		2_J	3_J (Spezifizierung der Kopplung)	4_J
$\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{GePh}_2)_2\text{SnPh}_3$	$\text{Ph}_3\text{Sn-}$	37.8 { $^{13}\text{C}_{\text{o-Sn}}-^{119}\text{Sn}$ }	47.1 { $^{13}\text{C}_{\text{m-Sn}}-^{119}\text{Sn}$ }	-
	$\text{-GePh}_2\text{-}$	-	15.1 { $^{13}\text{C}_{\text{o-Ge}}-^{119}\text{Sn}$ }	-
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnMe}$		42.6 { $^{13}\text{C}_{\text{ipso-Ge}}-^{119}\text{Sn}$ }	8.7 { $^{13}\text{C}_{\text{o-Ge}}-^{119}\text{Sn}$ }	-
	PhSn-	44.2 { $^{13}\text{C}_{\text{o-Sn}}-^{119}\text{Sn}$ }	-	-
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$	$\text{Ph}_3\text{Ge-}$	-	8.7 { $^{13}\text{C}_{\text{o-Ge}}-^{119}\text{Sn}$ }	-
$\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$	$\text{Ph}_3\text{Pb-}$	64.0 { $^{13}\text{C}_{\text{o-Pb}}-^{207}\text{Pb}$ }	62.5 { $^{13}\text{C}_{\text{m-Pb}}-^{207}\text{Pb}$ }	15.0 { $^{13}\text{C}_{\text{p-Pb}}-^{207}\text{Pb}$ }
	$\text{-Ph}_2\text{Ge-}$	-	26.7 { $^{13}\text{C}_{\text{o-Ge}}-^{207}\text{Pb}$ }	18.2(?) { $^{13}\text{C}_{\text{m-Ge}}-^{207}\text{Pb}$ }

Zum Vergleich^{b)}

$\text{Ph}_3\text{SnSnPh}_3$	40.5 { $^{13}\text{C}_{\text{o-Sn}}-^{119}\text{Sn}$ }	47.6 { $^{13}\text{C}_{\text{m-Sn}}-^{119}\text{Sn}$ }	-
$\text{Ph}_3\text{PbPbPh}_3$	70.4 { $^{13}\text{C}_{\text{o-Pb}}-^{207}\text{Pb}$ }	65.9 { $^{13}\text{C}_{\text{m-Pb}}-^{207}\text{Pb}$ }	16.1 { $^{13}\text{C}_{\text{p-Pb}}-^{207}\text{Pb}$ }

a) Signale für $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ nicht aufgelöst

b) vgl. Literaturzitat ¹⁴⁵⁾

6.2.3 NMR-Spektren der funktionell substituierten Polygermane

Tab.42 gibt einen Überblick über die ^{13}C -NMR-Daten der dargestellten Polygermane mit GeCl- und Ge-H-Bindung. Zum Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der Ge-Cl-Derivate sind die Literaturwerte von Ph_3GeCl sowie dem perphenylierten Monogerman gegenübergestellt.

Tabelle 42: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der funktionell substituierten Polygermane/ppm

Verbindung		C-1	C-2,6	C-3,5	C-4
$\text{ClPh}_2\text{GeGePh}_2\text{Cl}$		135.6	134.0	129.0	130.8
$\text{Ph}_3\text{GeGePh}(\text{Cl})\text{GePh}_3$	$\text{Ph}_3\text{Ge}-$	135.3	135.6	128.3	129.1
	$\text{PhGe}-$	132.5	133.5	128.1	128.9
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeCl}$		136.4	135.8	128.1	128.8
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeH}^{\text{a)}, \text{b)}$		139.2	136.6	129.0	129.5
zum Vergleich ^{c)}					
Ph_3GeCl		134.9	134.1	128.6	130.5
Ph_4Ge		136.2	135.4	128.3	129.1
$\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$		137.3	135.5	128.2	128.6

n) Probe in THF-d_8 gelöst

b) $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{Ge-H})=4.23$ ppm(s)

c) vgl. Literaturzitat 145)

Entsprechend den relativen Resonanzverhältnissen zwischen Ph_3GeCl und GePh_4 weisen die Halopolygermane sämtlich eine Hochfeldverschiebung der C-1-Signale gegenüber dem Bezugswert des perphenylierten Digermans auf. Das Ausmaß der genannten Verschiebung ist dabei für die einzelnen Verbindungen sehr unterschiedlich, wie die Extremwerte $\Delta\delta_{\min}=0.9$ ppm $\{(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeCl}\}$ und $\Delta\delta_{\max}=-4.8$ ppm $\{\text{Ph}_3\text{GeGePh}(\text{Cl})\text{GePh}_3, \text{GePhCl-Gruppe}\}$ verdeutlichen. Letztere Schwankungsbreite belegt, daß neben induktiven Effekten noch andere Faktoren wie magnetische Anisotropieefflüsse einen wesentlichen Einfluß auf die Entschirmung der C-1-Kerne besitzen müssen. Die Verschiebungswerte der C-2,6-Resonanzen

sind ebenfalls sehr uneinheitlich mit einer maximalen Abweichung gegenüber dem Referenzwert von Ge_2Ph_6 von $\Delta\delta=2.0$ ppm im Hochfeld $\{\text{Ph}_3\text{GeGePh}(\text{Cl})\text{GePh}_3\}$ und $\Delta\delta=0.3$ ppm im Tieffeld $\{(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeCl}\}$. Das C-4-Signal von $\text{ClPh}_2\text{GeGePh}_2\text{Cl}$ ist auffällig Tieffeld-verschoben ($\Delta\delta=+2.2$ ppm), was möglicherweise auf intermolekulare Wechselbeziehungen zwischen den polaren Dichlorid-Molekülen in Lösung zurückzuführen ist.

Die Signale von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeH}$ erscheinen gegenüber den Vergleichswerten von Ge_2Ph_6 sämtlich bei tieferem Feld, wobei die $\Delta\delta$ -Werte von $+1.9$ (C-1) bis $+0.8$ ppm (C-3,5) reichen. Da das Spektrum des Hydridogermans in einem anderen Lösungsmittel als die Ge_2Ph_6 -Probe aufgenommen wurde, sind lösungsmittelspezifische Einflüsse auf das erwähnte Verschiebungsverhalten nicht auszuschließen.[§]

§: $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeH}$ wurde in THF-d_8 und nicht in dem üblicherweise als Lösungsmittel verwendeten CDCl_3 vermessen, um eine mögliche Halogenierung der Ge-H-Bindung auszuschließen.

6.3 Schwingungsspektren

Schwingungsspektren phenylierter Polygermane besitzen nur einen beschränkten struktur- und insbesondere gerüstspezifischen Informationsgehalt. Dies liegt daran, daß sich M-Ph- und Gerüstschwingungen nicht nach dem Prinzip der molekültypischen Gruppenfrequenzen zuordnen lassen, da zum einen die Phenylgruppe keine schwingende Einheit darstellt und andererseits die Gerüstschwingungen stets in hohem Maße mit anderen Schwingungsformen (z.B. substituentenabhängigen Phenylgruppenschwingungen) gekoppelt sind¹⁴⁹⁾. Für die Zweierketten Ge_2H_6 ¹⁵⁰⁾ und Ge_2Me_6 ¹⁵¹⁾ wurde die Ge-Ge-Valenzschwingung über eine Normalkoordinatenanalyse zu angenähert 270 cm^{-1} bestimmt, wobei im Falle der beiden einfachen Kettenmoleküle von einer vernachlässigbaren Kopplung mit Substituentenschwingungen ausgegangen werden kann. Dagegen sind die Literaturangaben bezüglich der Gerüstfrequenzen der phenylierten Polygermanspezies aus den genannten Gründen mit Vorbehalten zu betrachten und lediglich als Erwartungsbereiche für diese Schwingungen zu verstehen.

Um die Schwingungsspektren der untersuchten Polygermane überschaubar zu machen, werden in den folgenden Kapiteln zunächst die substituentenunabhängigen und substituentensensitiven Phenylgruppenschwingungen (versuchsweise) zugeordnet und anschließend die verbleibenden Schwingungsbanden im Hinblick auf die Molekülstruktur diskutiert. In Abb.26 ist stellvertretend das MIR-, FIR- und Raman-Spektrum von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{GeMe}$ dargestellt.

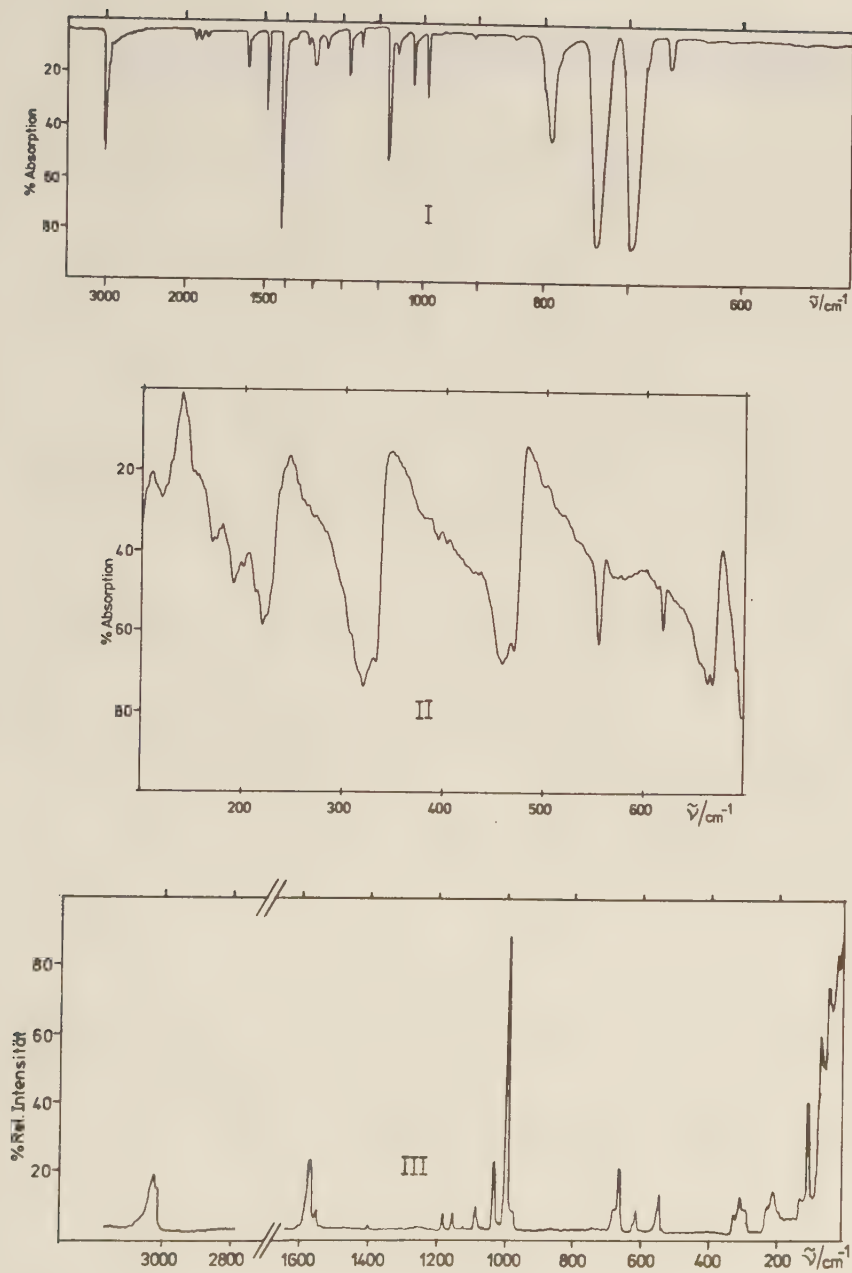


Abbildung 26: MIR(I)-, FIR(II)- und Ramanspektrum (III)
von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeMe}$

6.3.1 Phenylgruppenschwingungen ohne wesentliche Substituentenbeteiligung

Die Zuordnung der Phenylgruppenschwingungen phenylierter Organometall-Derivate geschieht meist in Anlehnung an die klassische Arbeit von WHIFFEN¹⁵²⁾ über Monohalobenzole. Danach lassen sich die Schwingungsformen einer M-Ph-Einheit unterteilen in solche mit vernachlässigbarem Substituenteneinfluß ("non-mass-sensitive modes") und solche mit wesentlicher Beteiligung von M ("M-sensitive modes", s. Kap.6.3.2). Die erstere Gruppe umfaßt dabei 24 Grundschrwingungen (C-H-, C-C-Banden), die als M-unabhängige Frequenzen nur eine geringe Schwankungsbreite bezüglich der Lage der Einzelbanden aufweisen. Die einzelnen non-mass-sensitive modes polyphenylierter Verbindungen sind praktisch kopplungsfrei (vernachlässigbare Phenyl-Phenyl-Kopplung) und folglich entartet, so daß ihre Zuordnung entsprechend einer einfachen M-Ph-Einheit erfolgen kann.

Tab.43 gibt einen Überblick über die mittleren Frequenzbereiche der substituentenunabhängigen Phenylbanden der dargestellten Polygermane. Die Abweichung der Einzelmeßdaten vom angegebenen Mittelwert lag in den meisten Fällen unterhalb der Fehlergrenze von ± 6 (IR) bzw. $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ (Raman). Für die in einigen Spektren beobachtete Schulterausbildung (f-, v-mode) bzw. Aufspaltung (p-mode) von Banden können nach MACKAY et al.¹⁵³⁾ Festkörpereffekte geltend gemacht werden.

Tabelle 43: Mittlere Frequenzbereiche und relative Intensitäten der "Non-Mass-Sensitive Modes" der dargestellten Polygermane (Bandenbezeichnungen nach WHIFFEN¹⁵²)

Zuordnung	IR $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Raman
$\nu(\text{C-H}), z_1-z_5^{\text{a)}$	3041-2978 _{w-m}	3050 _{w-m} 3038 _{w,sh}
komb., h+j i+h g+h	1935 _w 1866 _w 1801 _v ^{b)}	
$\nu(\text{C-C}), k$	1568 _{w-m}	1583 _{w-m}
$\nu(\text{C-C}), l$		1570 _v _{w-w}
$\nu(\text{C-C}), m$	1470 _{m-s}	1474 _v _w ^{b)}
$\nu(\text{C-C}), n$	1421 _{s-vs}	1431 _v _w ^{b)}
komb., j+w	1369 _v ^{b)}	
$\nu(\text{C-C}), o$	1322 _w	1325 _v _w ^{b)}
komb., w+i	1293 _v _{w-w} ^{b)}	
$\beta(\text{C-H}), e$	1252 _v _{w-w}	
$\beta(\text{C-H}), a$	1181 _{v-m}	1188 _v _{w-w}
$\beta(\text{C-H}), c$	1148 _w	1158 _v _{w-w}
$\beta(\text{C-H}), d$	1059 _{w-m,sh}	
$\beta(\text{C-H}), b$	1020 _m	1025 _{w-m}
ring, p	994 _{m-s}	998 _{vs}
$\gamma(\text{C-H}), j$	983 _v _w ^{b)}	986 _v _{w-w}
$\gamma(\text{C-H}), h$	963 _v _w ^{b)}	
$\gamma(\text{C-H}), i$	910 _v _{w,br} ^{b)}	913 _v _w ^{b)}
$\gamma(\text{C-H}), g$	849 _v _{w,br} ^{b)}	
$\gamma(\text{C-H}), f$	732 _{vs}	
$\phi(\text{C-C}), v$	698 _{vs}	701 _v _w ^{b)}
$\alpha(\text{C-C-C}), s$	619 _w	617 _w
$\phi(\text{C-C}), w$	391 _v _w	

a) Schwingungsbanden in den meisten Spektren nicht aufgelöst

b) Bande nicht in allen Spektren beobachtet

Abkürzungen: (rel.Intensität) v=sehr, w=schwach, m=mittel, s=stark;

(Bandenform) sh=Schulter, br=breit

Schwingungssymbole: ν =Valenzschwingung; α, β =in-plane Deformationsschwingung;

γ, ϕ =out-of-plane Deformationsschwingung; ring=ring-pulsation

(ring stretching+ring bending), komb.=Kombinationsbanden

6.3.2 Substituentenabhängige Phenylgruppenschwingungen

Nach WHIFFEN¹⁵² lassen sich für den monosubstituierten Benzolkern Ph-M insgesamt sechs Schwingungsformen mit wesentlicher Substituentenbeteiligung beschreiben, wobei drei dieser Schwingungszustände Kopplungen mit der Ph-M-Valenzschwingung darstellen (q-, r-, t-mode) und die übrigen drei "M-sensitive modes" starke Ph-M-Deformationsanteile besitzen (y-, u-, x-mode). Naturgemäß wird die Bandenlage der genannten Phenylgruppenschwingungen in merklichem Maße durch die Masse des Substituenten bestimmt. Daneben scheinen auch Parameter wie die lokale Symmetrie um M¹⁵³) und die Elektronegativität des Substituenten^{154),155)} von Bedeutung für die M-abhängigen Schwingungsbanden zu sein. In Anlehnung an zusammenfassende Arbeiten über die substituentenabhängigen Phenylgruppenschwingungen im Bereich der 4. Hauptgruppe^{153),155)-158)} wurden die in Tab.44 zusammengestellten Schwingungsdaten versuchsweise zugeordnet.

Eine weitgehend sichere Zuordnung ist für WHIFFEN's q-mode möglich, die als starke Bande im charakteristischen Wellenzahlbereich um 1100 cm^{-1} auftritt. Für die Kettenmoleküle mit ausschließlich an Germanium gebundenen Phenylsubstituenten sind die q-Schwingungen entartet, während die Spektren der perphenylierten Heterometallverbindungen eine mehr oder minder deutliche Bandenaufspaltung zeigen, wie sie auch bei den unsymmetrischen Zweierketten $\text{Ph}_3\text{MM}'\text{Ph}_3$ (M, M': Si, Ge, Sn) beobachtet wurde¹⁵⁵⁾. Im Falle der erstgenannten Germanium-Aliphaten liegt die q-Bande im Bereich von $1075\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$. Vergleicht man die außerhalb dieser Toleranzgrenze liegenden Bandenanteile der heterogebundenen Perphenyllderivate, so läßt sich insbesondere in der Reihe der n-Butan-Analoga $\text{Ph}_3\text{M}(\text{GePh}_2)_2\text{MPh}_3$ der erwartete Trend erkennen: Mit steigendem Atomgewicht von M ergibt sich eine monotone Verschiebung der Bandenlage zu niedrigeren Wellenzahlen und zwar von 1102 cm^{-1} (M=Si) auf 1055 cm^{-1} (M=Pb). Letztere Bande dürfte dabei mit der ebenen C-H-Deformationsschwingung (d-mode) überlagert sein.

Tabelle 44: Zuordnung der substituentenabhängigen Phenylgruppenschwingungen ($\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$)

Verbindung	q-mode IR	Raman	t-mode IR	y-mode IR	Raman	t-mode IR	Raman	u-mode IR	Raman	x-mode IR	Raman
$\text{Ph}_3\text{GeGePh}(\text{Cl})\text{CepH}_3$	1086s	1089vw	677m	674w,sh 688w-m 456vs	674w,sh 688w-m 456vs	329s 319m 281s	329w,sh 317w 279w	246s 229s	244w,sh 226m	198w 191w,sh 166w	195w 186w-m 167w-m
$\text{Ph}_3\text{GeSiPh}_2\text{CepH}_3$	1089m,sh 1085m,sh 1078s	1090w 1085w,sh 1078s	672w,br	670w,sh 667w-m 490m 400m 435m	670w,sh 667w-m 490m 400m 435m	327s 313s,sh 305s 276s	327s,sh 313w,sh 305w 276s	244m 226m	246m 229m	209m,sh 200m,sh 188m 168w 153w	209m,sh 200m,sh 188m 168w 153w
$\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{CepH}_3$	1085s	1087w	674w	476s 461s 452s,sh	473w 461s 452s,sh	345m 323s 308s 285s	347w 328w-m 287w	252s 242m,sh 233m 227m,sh	243w-m,sh 232w-m,sh 228w-m,sh	206m 198m,sh 188m 170m,sh	207w 197w 188w
$\text{Ph}_3\text{Si}(\text{CepH}_2)_2\text{SiPh}_3$	1102m,sh 1096s 1073w,sh	1105vw 1094w	676w	512s,sh 503s 494s,sh 457m 429m	514m 503s 494s,sh 457m 429m	324w 305s 292s 273w	327vw 324w 274w	242s,sh 236s 225s	236w,sh	203m 197m,sh 172m	203w 184w-m 172w,sh
$\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{CepH}_2)_2\text{CepH}_3$	1079s	1084w	670w	471s 463s,sh 453s	467w 467w,sh 453s	324s 314s,sh 302s,sh 280s	322w-m 310w,sh	242m 237m,sh 223m	234m	202m 181m 172m	195w-m,sh 184w-m 170w-m
$\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CepH}_2)_2\text{SnPh}_3$	1074m,sh 1065m	1077vw,sh 1069w	674w,br 655w	459m 445m 438m,sh	447w 441w,sh	313m 305m 295m 263s 259s,sh	315w-m,sh 306m 292w-m 259w	234m 222m,sh 216m	235m,sh	197w 173w 167w,sh 157w,sh 153w,sh	183w-m 170w-m
$\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{CepH}_2)_2\text{PbPh}_3$	1076m 1055m	1079vw	671w,sh 644s	458s 435s,sh 430s,sh 422s	467w 452w 435w	312s 296s 243m	297m	227m,sh 221s 218s,sh 210s,sh 205s,sh	220w-m,sh 216m,sh 216m,sh 207,sh	184s 178s,sh 172s,sh 158m	180w-m,sh 164w-m,sh 154w-m,sh
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeCl}$	1080s	1087w	680m,sh 673m	466vs 459vs,sh	470vw 457w,br	328vs 312m,sh 297m,sh 266w	325w-m 309m 295w-m	223s	207,sh	192w 189w,sh 169m	190w-m 163w-m

Fortsetzung von Tabelle 44

Verbindung	Q-mode		I-mode		Y-mode		t-mode		U-mode		X-mode	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
(Ph ₃ Ge) ₃ SiMe	1079s	1084w	670m	671w,sh 662m	471s,sh 463s 455s,sh		333s 318s 298s,sh 268s 262s,sh		247w,sh 228m,sh 224m	227m	195w 173m 169m,sh	170m
	1077s	1087w	669m	670w	471s,sh 458s		333s,sh 314s 291m,sh	327w,sh 317w-m	228m,sh 223m 211m,sh	231w-m	200m,sh 191m 173m,sh 170m	173w,sh 153m
	1079s	1088w	672m,sh	671w,sh 666w-m	469s,sh 459s	468w 460w,sh	327s 317s,sh 305s 289m,sh 270m	304m	231m 224m,sh 213m	232w-m	197m 180m 166m	201w,sh 168w,sh
	1075s	1087w	671m,sh	666w-m 658w-m,sh	475m 463vs		330s 321s,sh 311m,sh 293w	323w-m,sh 312m	248m 231m,sh 226m	227w-m,sh	211w 207w 198w 169w	210w 196w,sh 172w,sh 143m-s
(Ph ₃ Ge) ₃ SnPh	1075m 1060w,sh	1087w	671m 665vw,sh	670w,sh 662w-m 649w	470s,sh 458s 449s	458w	326s 319s,sh 301s	315w,sh 297m	244m 233m 227m,sh 211s	241w-m,sh 229w-m	204m 185m 167m	187w-m,sh 167m

Die schwache bis mittelstarke r-Bande der Ge-Ph-Gruppierung fällt in den Bereich von $660-680\text{ cm}^{-1}$, „was mit den bisher für diese Schwingung bestimmten Literaturdaten^{153),157)} in Einklang steht. Eine Massenabhängigkeit der in den Spektren der Polygermane mit M-Ph-Bindung (M:Si,Sn,Pb) auftretenden Splitbanden ist nur im Falle von M=Sn ($\tilde{\nu}=649, 651\text{ cm}^{-1}$) und M=Pb ($\tilde{\nu}=644\text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Die Pb-Ph-Schwingung tritt dabei entsprechend dem spektroskopischen Verhalten von PbPh_4 und Pb_2Ph_6 ¹⁵⁹⁾ lediglich im Raman-Spektrum auf und ist dort durch eine auffallend hohe Bandenintensität gekennzeichnet. Das scheinbare Fehlen Si-Ph-typischer r-Banden bei $\text{Ph}_3\text{GeSiPh}_2\text{GePh}_3$ und $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{GePh}_2)_2\text{SiPh}_3$ (Erwartungsbereich¹⁶⁰⁾: $695-720\text{ cm}^{-1}$) erklärt sich durch eine Überlagerung von $\tilde{\nu}_r(\text{Si-Ph})$ mit der lagengleichen nichtebenen C-C-Deformationsschwingung (v-mode) des Phenylringes.

Die y-Schwingungen der Germanium-Oligomere mit ausschließlicher Ge-Phenylierung erscheinen in der Region von $450-480\text{ cm}^{-1}$ und weisen größtenteils eine deutliche Bandenaufspaltung auf. Bezüglich der den M-Ph-Gruppierungen der perphenylierten Ge-M-Derivate zuzurechnenden Bandenanteile von y besteht wiederum eine signifikante Korrelation zwischen Bandenlage und Masse von M, wie die zugehörigen Schwingungsbereiche zeigen: $\tilde{\nu}_y(\text{Si-Ph}) \approx 490-510\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_y(\text{Sn-Ph}) \approx 440-450\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_y(\text{Pb-Ph}) \approx 420-430\text{ cm}^{-1}$.

Die im Erwartungsbereich von t liegenden Schwingungsbanden variieren bei den ausschließlich Ge-phenylierten Kettenderivaten von $260-350\text{ cm}^{-1}$. Vergleicht man die Schwingungsdaten der Viererketten $\text{Ph}_3\text{M}(\text{GePh}_2)_2\text{MPh}_3$, so läßt sich eine Massenabhängigkeit von $\tilde{\nu}_t(\text{M-Ph})$ lediglich für M=Sn ($\tilde{\nu}_t \approx 260\text{ cm}^{-1}$) und M=Pb ($\tilde{\nu}_t \approx 240\text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu M=Ge ($\tilde{\nu}_t \approx 270\text{ cm}^{-1}$) feststellen. Dagegen stimmen die t-Frequenzen von $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{GePh}_2)_2\text{SiPh}_3$ weitgehend mit den entsprechenden Werten der Ge-Homokette überein.

Für u- und x-mode ist eine halbwegs sichere Zuordnung ohne rechnerische Analyse unmöglich, da diese Schwingungsformen in unübersichtlicher Weise mit den Schweratom-Gerüstschwingungen sowie den Valenz- und Deformationsschwingungen der MC_n -Gruppierungen ($n=2,3$) gekoppelt bzw. im Spektrum überlagert sind. Zudem besteht in den meisten Fällen ein fließender Übergang

zwischen den Frequenzbereichen von u und x, so daß auf eine vergleichende Diskussion der vorschlagsweise zugeordneten u- und x-Banden verzichtet wird.

6.3.3 Zuordnung von molekülspezifischen Schwingungen

6.3.3.1 Charakteristische Gruppenfrequenzen der Methyl- und Chlorderivate

Im Gegensatz zu den oben diskutierten gekoppelten M-Ph-Schwingungen lassen sich für Methyl- und Chlorsubstituent (schwingende Einheiten) charakteristische M-X-Gruppenfrequenzen angeben. Tab.45 enthält die zugeordneten CH₃- und Cl-Banden der dargestellten Polygermane.

Tabelle 45: CH₃- und Cl-Banden der untersuchten Polygermane ($\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$)

Verbindung	$\rho(\text{CH}_3)^{\text{a)}$		$\nu(\text{M}-\text{CH}_3)$		$\nu(\text{Ge}-\text{Cl})$	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}$	784m	-	660m(?)	662m	-	-
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeMe}$	786m	-	555m	556w-m	-	-
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnMe}$	745m, sh(?)	-	511m 501w-m, sh	521w, sh 513w	-	-
$\text{Ph}_3\text{GeGePh}(\text{Cl})\text{GePh}_3$	-	-	-	-	369m-s	366w
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeCl}$	-	-	-	-	360m-s 356m-s, sh	357w 353w, sh

a) rocking mode

Auf eine Zuordnung der neben den aufgeführten Methylschwingungen zu erwartenden CH₃-Banden {z.B. $\delta_{\text{symm}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{asymm}}(\text{CH}_3)$ } wurde verzichtet, da letztere offensichtlich von substituentenunabhängigen Phenylfrequenzen überlagert sind. Von den Methylbanden des Silans ließ sich nur die CH₃-rock eindeutig identifizieren, während für $\nu(\text{Si}-\text{CH}_3)$ (Erwartungsbereich: 650-750 cm^{-1})¹⁶¹-163) ein zufälliges Zusammenfallen mit der r-Schwingung der Phenylsubstituenten anzunehmen ist. Die gefundenen Methylfrequenzen von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeMe}$ stimmen gut mit den durch CROSS und GLOCKLING¹⁶⁴) bestimmten Schwingungsdaten dieser Verbindung überein {Lit.: $\rho(\text{CH}_3)=787 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Ge}-\text{CH}_3)=559 \text{ cm}^{-1}$ }. Die Sn-CH₃-Valenzschwin-

gung des Stannans liegt im Normalbereich der bekannten Sn-Me-Werte, die sich von $500\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ (¹⁶⁵)-¹⁶⁷) erstreckt. Als Erklärung für die Aufspaltung dieser Bande sind Festkörpereffekte oder alternativ dazu eine Konformationsisomerie der Sn-Verbindung denkbar. Im Falle der korrespondierenden Methyl-rock ist eine Überlagerung mit der r-Phenylbande wahrscheinlich und somit keine eindeutige Zuordnung möglich.

Die $\nu(\text{Ge-Cl})$ -Daten der beiden Halopolygermane bewegen sich an der unteren Grenze des Erwartungsbereichs ($360\text{--}420\text{ cm}^{-1}$) (¹⁶⁴), ¹⁶⁸), ¹⁶⁹) für diese Schwingung, wobei die Ge-Cl-Valenzbande von $(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{GeCl}$ eine geringfügige Aufspaltung aufweist. Letzteres könnte wiederum auf Festkörpereffekten oder einer Konformationsisomerie des Isobutanderivats beruhen.

6.3.3.2 Erwartungsbereiche der gekoppelten Ge-Ge- und Ge-M-Gerüstschwingungen

Wie bereits oben erwähnt, sind die Gerüstfrequenzen phenylierter Polygermane stets mit Phenylgruppenschwingungen verkoppelt, so daß Ge-Ge- und Ge-M-Schwingungen nicht als definierte Banden im Spektrum auftreten, sondern in unterschiedlichem Maße an verschiedenen Schwingungsbanden partizipieren. Die rechnerische Analyse des Schwingungsspektrums von Hexaphenyldigerman auf der Grundlage eines vereinfachten Modells ergab größere Kopplungsanteile der Ge-Ge-Schwingung für die Banden bei 347 cm^{-1} (59%) und 200 cm^{-1} (21%) (¹⁴⁹). MARCHAND et al. (²⁹) geben für eine Reihe von phenylierten Polygermanen ebenfalls jeweils zwei Frequenzen mit vermuteter hoher Schwingungsbeteiligung der Ge-Ge-Gruppierung an, wobei sich die zugeordneten Gerüstschwingungen über einen Bereich von $230\text{--}340\text{ cm}^{-1}$ erstrecken. Die gekoppelte Ge-Sn-Valenzschwingung alkyl/phenylsubstituierter Germylzinn-Derivate wurde zu $225\text{--}235\text{ cm}^{-1}$ bestimmt (¹⁷⁰), die entsprechende Ge-Si-Frequenz in $\text{Ph}_3\text{SiGePh}_3$ beträgt nach HÜFLER und BRANDSTÄTTER (¹⁴⁹) 422 cm^{-1} .

In Tab.46 sind vorschlagsweise einige Schwingungsbanden der dargestellten Polygermane zugeordnet, für die eine Beteiligung von Ge-Ge- und Ge-M-Gerüstschwingungen in Frage kommt. Auf eine

Klassifizierung der Valenzschwingungen in symmetrische und asymmetrische Schwingungsformen wurde wegen der relativen Unsicherheit der Zuordnung bewußt verzichtet.

Tabelle 46: Schwingungsbanden mit möglicher Kopplungsbeteiligung von Gerüstfrequenzen

Verbindung	Schwingungsbanden mit vermuteter Kopplung durch $\nu(\text{Ge-Ge})$		Schwingungsbanden mit vermuteter Kopplung durch $\nu(\text{Ge-M})$	
	IR $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Raman	IR $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Raman
$\text{Ph}_3\text{GeGePh}(\text{Cl})\text{GePh}_3$	237vw	239w, sh	-	
$\text{Ph}_3\text{GeSiPh}_2\text{GePh}_3$	-			415vw, sh 418w
$\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{GePh}_3$		237w	-	
$\text{Ph}_3\text{Si}(\text{GePh}_2)_2\text{SiPh}_3$		230m	411w	415m
$\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GePh}_2)_2\text{GePh}_3$	269w, sh	268w	-	
$\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{GePh}_2)_2\text{SnPh}_3$		231w-m ^{a)}	206w	231w-m ^{a)} 207m
$\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{PbPh}_3$		232w-m		191m, sh
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeCl}$		233m	-	
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMe}$	-		408w	407w-m 237w-m
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeMe}$		242w, sh 238w, sh	-	
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnMe}$	-		243vw	186w, sh 244m, sh
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GePh}$		238w-m	-	
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$	-			181w-m 239w-m, sh

a) Angenommene "Überlagerung" der gekoppelten Ge-Ge- und Ge-Sn-Schwingungsbanden

Die Ge-Si-Derivate weisen übereinstimmend eine Bande zwischen 410 und 420 cm^{-1} im Raman-Spektrum auf, die nur schwach bzw. überhaupt nicht im IR-Spektrum vertreten ist und der gekoppelten Ge-Si-Schwingung zugerechnet werden kann. SiPh_4 und Si_2Ph_6 absorbieren zwar ebenfalls in diesem Bereich ($\tilde{\nu}=433 \text{ cm}^{-1}$) jedoch ist der korrespondierende Schwingungsübergang stark IR-erlaubt (hohe Bandenintensität) und praktisch Raman-inaktiv, so daß dieser angeregte Schwingungszustand als WHIFFEN's t-mode interpretiert werden kann¹⁵⁷⁾.

Im Falle der Polygermane mit Ge-Sn-Bindung sind Ge-Sn-Kopplungs-

anteile für die vorwiegend Raman-aktiven Schwingungen bei 180-210 bzw. 230-240 cm^{-1} wahrscheinlich. Im Vergleich dazu besitzen die lagenähnlichen u- und x-modes von SnPh_4 und Sn_2Ph_6 gerade im IR-Spektrum eine hohe Bandenintensität.

Die Zuordnung der gekoppelten Ge-Pb-Schwingung ($\tilde{\nu}=191 \text{ cm}^{-1}$) erfolgte wiederum im Hinblick auf die Abwesenheit dieser Bande im IR, sowie durch Vergleich mit den Schwingungsspektren von PbPh_4 und Pb_2Ph_6 .

Für die in sämtlichen Spektren der Polygermane mit partiellem bzw. durchgehenden Ge-Ge-Gerüst auftretenden Ramanbanden der Region von 230-240 cm^{-1} kann man nach MARCHAND et al.²⁹⁾ einen wesentlichen Ge-Ge-Schwingungsbeitrag annehmen. CROSS und GLOCKLING¹⁶⁴⁾ ordneten die Ge-Ge-Valenzschwingung von $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeMe}$ der ebenfalls beobachteten Bande bei 228 cm^{-1} (vgl. Tab.44) zu. Gegen eine Ge-Ge-Kopplungsbeteiligung an dieser Schwingung spricht jedoch, daß eine lagenähnliche Bande auch in sämtlichen Spektren der verbrückten Polygermane erhalten wird. Die genannte Frequenz ist daher am ehesten als M-sensitive (Ge-Ph)-mode anzusprechen.

6.4 Experimentelle Details

Die Ionisation der Proben im Massenspektrometer (Gerät, Ionisierungsenergie, Probenheizung s. Kap. 3.) erfolgte durch Elektronenstoß, wobei die durchschnittliche Temperatur der Ionenquelle 150 °C betrug. Fragmentationen mit $m/e < 1000$ wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV aufgezeichnet, solche mit $m/e > 1000$ bei 2 kV gemessen. Im letzteren Falle war eine Intensitätsanpassung mit Hilfe eines an einem Standardpeak (Messung bei 2 und 3 kV) ermittelten Korrekturfaktors erforderlich, um die Signalhöhen beider Meßbereiche miteinander vergleichen zu können.

Für die IR-spektroskopischen Untersuchungen standen die Geräte III/G (Fa. Leitz; 4000-530 cm^{-1}) und IFS-113 (Fa. Bruker; 700-100 cm^{-1}) zur Verfügung. Die Messungen im MIR-Bereich wurden an KBr-Preßlingen vorgenommen, die FIR-Analysen mittels in Polyethylen verpreßter Proben durchgeführt. Zur Aufzeichnung der

Raman-Spektren diente das Spektrometer T800 (Fa. Codberg; $3500-50\text{ cm}^{-1}$) mit einer Anregungswellenlänge von 488 nm (Ar-Laser). Als Meßpräparate wurden dabei die gemörserten Reinsubstanzen eingesetzt.

Die ^{13}C -NMR-Untersuchungen erfolgten ^1H -entkoppelt am PFT-Gerät WP-80-DS (Fa. Bruker; 20.15 MHz) unter Verwendung der gesättigten und filtrierten Polygerman-Lösungen (Lösungsmittel s. Kap. 6.2.2)

7. Zusammenfassung

Zur Darstellung hochphenylierter homo- und heterogebundener Polygermane mit Propan-, n-Butan- und Isobutangerüst wurden die Kopplungsreaktionen zwischen Ph_3MLi -Derivaten und Halogeniden der 4.Hauptgruppe ausgiebig untersucht. Die erhaltenen Synthesergebnisse lassen sich in Überzeugender Weise mit einem nucleophilen Angriff der ionaren Ph_3Ge^- -Spezies am Kettengerüst des Kopplungsprodukts erklären. Der Reaktionsverlauf scheint entscheidend durch die Nucleophilie der Ph_3MLi -Agenzien, die Stabilität der Ge-M-Bindung des Kopplungsprodukts sowie sterische Faktoren gesteuert zu werden.

Massen-, Schwingungs- und ^{13}C -NMR-Spektren der dargestellten Germanium-Oligomere wurden nach übergeordneten Gesichtspunkten im Hinblick auf Substanz-charakteristische Trends diskutiert.

Von nahezu allen synthetisierten Polygermanen konnten Einkristalle gewonnen und hiermit die genauen Kristalldaten ermittelt werden. Vollständige Röntgenstrukturanalysen von Ge_3Ph_8 , $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}\times 2\text{PhH}$, $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{GePh}_2)_2\text{GePh}_3$, $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SiMexCS}_2$ und $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{SnPh}$ ergaben für die hochphenylierten Kettenmoleküle sämtlich Rotationsellipsoid-Gestalt. Als weitere strukturelle Gemeinsamkeiten sind zu nennen die gestaffelte Konformation, eine sterisch bedingte Aufweitung der Gerüstwinkel gegenüber dem Tetraederwert sowie die bevorzugte propellerartige Verdrehung der Phenylgruppen. Die erstmals durch Röntgenbeugung ermittelten Ge-Si-, Ge-Sn- und Ge-Pb-Abstände stimmen gut mit der Summe der kovalenten Radien der gebundenen Schweratome überein. Die Germanium-analogen Polygermane packen nach komplizierten Koordinationsschemata in der Kristallstruktur; eine geringere Packungsdichte wird in der Regel durch kristallin gebundene Lösungsmittelmoleküle kompensiert.

Thermoanalytische Untersuchungen belegten, daß die Propane $\text{Ph}_3\text{GeMPH}_2\text{GePh}_3$ und n-Butane $\text{Ph}_3\text{M}(\text{GePh}_2)_2\text{MPh}_3$ (M:Si,Ge) plastisch-kristalline Hochtemperaturmodifikationen ausbilden.

8. Literaturverzeichnis

- 1) G.T. MORGAN u. H.D.K. DREW, J. Chem. Soc. (London) 127, 1760 (1925)
- 2) H. GILMAN, W.H. ATWELL u. F.K. CARTLEDGE, Adv. Organometal. Chem. 4, 1 (1966)
- 3) N.S. VYAZANKIN, G.A. RAZUVAEV u. O.A. KRUGLAYA, Organometal. Chem. Rev. A 3, 323 (1967)
- 4) K.M. MACKAY u. R. WATT, J. Organometal. Chem. Rev. A 4, 137 (1969)
- 5) E.J. BULTEN, Chemistry of Alkylpolygermanes, Thesis, Universität Utrecht, 1969
- 6) M. DRÄGER, L. ROB u. D. SIMON, Rev. on Si, Ge, Sn and Pb-Comp., im Druck
- 7) P. RIVIERE u. J. SATGE, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 3221
- 8) D. QUANE u. G.W. HUNT, J. Organometal. Chem. 13, P16 (1968)
- 9) F. GLOCKLING u. K.A. HOOTON, J. Chem. Soc. 1962, 3509
- 10) O.H. JOHNSON u. D.M. HARRIS, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5564 (1950)
- 11) F. GLOCKLING, M.A. LYLE u. S.R. STOBART, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 2537
- 12) J.-C. MENDELSON, F. METRAS, J.-C. LAHOURNERE u. J. VALADE, J. Organometal. Chem. 12, 327 (1968)
- 13) D. SEYFERTH, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2738 (1957)
- 14) F. GLOCKLING u. J.R.C. LIGHT, J. Chem. Soc.(A) 1967, 623
- 15) F. GLOCKLING, J.R.C. LIGHT u. R.G. STRAFFORD, J. Chem. Soc.(A) 1970, 426
- 16) W.P. NEUMANN u. K. KÜHLEIN, Tetrahedron Lett. 1966, 3419
- 17) H.M.J.C. CREEMERS u. J.G. NOLTES, J. Organometal. Chem. 7, 237 (1967)
- 18) M.J. JANSSEN, J.G.A. LUIJTEN u. G.J.M. VAN DER KERK, J. Organometal. Chem. 1, 286 (1964)

- 19) M.N. BOCHKAREV, N.S. VYAZANKIN, L.N. BOCHKAREV u. G.A. RAZUVAEV, J. Organometal. Chem. 110, 149 (1976)
- 20) P. RIVIERE u. J. SATGE, Synth. Inorg. Metal-Org. Chem. 1, 13 (1971)
- 21) P. RIVIERE, J. SATGE u. A. BOY, J. Organometal. Chem. 96, 25 (1975)
- 22) J. SATGE, P. RIVIERE u. A. BOY, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 278, 1309 (1974)
- 23) K. TRIPLETT u. M.D. CURTIS, J. Organometal. Chem. 107, 23 (1976)
- 24) E.J. BULTEN u. J.G. NOLTES, J. Organometal. Chem. 16, P8 (1969)
- 25) W. METLESICS u. H. ZEISS, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3321 (1960)
- 26) P. RIVIERE u. J. SATGE, Synth. Inorg. Metal.-Org. Chem. 2, 57 (1972)
- 27) H. GILMAN u. C.W. GEROW, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5509 (1955)
- 28) C. TAMBORSKI, F.E. FORD, W.L. LEHN, G.J. MOORE u. E.J. SOLOSKI, J. Org. Chem. 27, 619 (1962)
- 29) A. MARCHAND, P. GERVAIL, P. RIVIERE u. J. SATGE, J. Organometal. Chem. 162, 365 (1978)
- 30) C.A. KRAUS u. C.L. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 52, 4031 (1930)
- 31) F. GLOCKLING u. K.A. HOOTON, J. Chem. Soc. 1963, 1849
- 32) E.J. BULTEN u. J.G. NOLTES, Tetrahedron Lett. 1966, 3471
- 33) E.J. BULTEN u. J.G. NOLTES, Tetrahedron Lett. 1967, 1443
- 34) E.J. BULTEN u. W. DRENTH, J. Organometal. Chem. 61, 179 (1973)
- 35) M. KUMADA, S. SAKAMOTO u. M. ISHIKAWA, J. Organometal. Chem. 17, 235 (1969)
- 36) F. GLOCKLING u. R.E. HOUSTON, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1357
- 37) E. WIBERG, E. AMBERGER u. H. CAMBENSI, Z. Anorg. Allg. Chem. 351, 164 (1967)
- 38) H. GILMAN u. C.W. GEROW, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5823 (1956)

- 39) H. GILMAN u. C.W. GEROW, J. Org. Chem. 22, 334 (1957)
- 40) A. KÖSTER-PFLUGMACHER u. A. HIRSCH, Naturwiss. 54, 645 (1967)
- 41) C.A. KRAUS u. E.A. FLOOD, J. Amer. Chem. Soc. 54, 1635 (1932)
- 42) N. DUFFAUT, J. DUNOGUES, R. CALAS, P. RIVIERE, J. SATGE u.
A. CAZES, J. Organometal. Chem. 149, 57 (1978)
- 43) R.E. DESSY, P.M. WEISSMAN u. R.L. POHL, J. Amer. Chem. Soc.
88, 5117 (1966)
- 44) M. ISHIKAWA u. M. KUMADA, Rev. on Si, Ge, Sn and Pb-Comp. 4,
7 (1979)
- 45) M. DRÄGER u. L. ROB, Z. Anorg. Allg. Chem. 460, 207 (1980)
- 46) M. DRÄGER u. L. ROB, Z. Anorg. Allg. Chem. 469, 115 (1980)
- 47) D. SIMON, Diplomarbeit, Universität Mainz 1979
- 48) M. DRÄGER u. D. SIMON, Z. Anorg. Allg. Chem. 472, 120 (1981)
- 49) K. MISLOW, Acc. Chem. Res. 9, 26 (1976)
- 50) K. MISLOW, D. GUST, P. FINOCCHIARO u. R.J. BOETTCHER, Top.
Curr. Chem. 47, 1 (1974)
- 51) S.T. HOSFIELD u. K.M. MACKAY, J. Organometal. Chem. 24, 107
(1970)
- 52) K.M. MACKAY u. R. WATT, J. Organometal. Chem. 14, 123 (1968)
- 53) E.C.-L. MA, D.P. PAQUIN u. P.P. GASPAR, J. Chem. Soc., Chem.
Commun. 1980, 381
- 54) O.M. NEFEDOV u. S.P. KOLESNIKOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser.
Khim. 1964, 773; C.A. 61, 3136e (1964); Angew. Chem. 76, 498
(1968)
- 55) J.A. SEMYLEN, G.R. WALKER u. C.S.G. PHILLIPS, J. Chem. Soc.
1965, 1197
- 56) J.B. LAMBERT u. M. URDANETA-PEREZ, J. Amer. Chem. Soc. 100,
157 (1978)
- 57) E.J. BULTEN u. J.G. NOLTES, J. Organometal. Chem. 15, P18
(1968)
- 58) E.J. BULTEN u. J.G. NOLTES, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 91,
1041 (1972)

- 59) P. RIVIERE, J. SATGE u. A. CASTEL, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 281, 835 (1975)
- 60) P. RIVIERE, J. SATGE u. D. SOULA, J. Organometal. Chem. 63, 167 (1973)
- 61) J. ESCUDIE, C. COURET, P. RIVIERE u. J. SATGE, J. Organometal. Chem. 124, C45 (1977)
- 62) P. RIVIERE, J. SATGE u. D. SOULA, J. Organometal. Chem. 72, 329 (1974)
- 63) A. CASTEL, J. ESCUDIE, P. RIVIERE, J. SATGE, M.N. BOCHKAREV, L.P. MAJOROVA u. G.A. RAZUVAEV, J. Organometal. Chem. 210, 37 (1981)
- 64) P. RIVIERE, A. CASTEL u. J. SATGE, J. Organometal. Chem. 212, 351 (1981)
- 65) P. RIVIERE, A. CASTEL, J. SATGE u. A. CAZES, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 11, 443 (1981)
- 66) E.J. BULTEN u. J.G. NOLTES, J. Organometal. Chem. 29, 409 (1971)
- 67) W.P. NEUMANN u. K. KÜHLEIN, Tetrahedron Lett. 1963, 1541
- 68) W.P. NEUMANN u. K. KÜHLEIN, Liebigs Ann. Chem. 683, 1 (1965)
- 69) K. KÜHLEIN u. W.P. NEUMANN, Liebigs Ann. Chem. 702, 17 (1967)
- 70) O.M. NEFEDOV, S.P. KOLESNIKOV, G. GARZO, M. BLAZSO, J. TAMAS u. A.K. MAL'TSEV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1977, 1395; C.A. 87, 184616 f (1977)
- 71) W.A. DUTTON u. M. ONYSZCHUK, Inorg. Chem. 7, 1735 (1968)
- 72) E.N. GLADYSHEV, N.S. VYAZANKIN, E.A. ARKHANGEL'SKAYA, G.A. RAZUVAEV u. S.P. KORNEVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR 183, 338 (1968); C.A. 70, 57962q (1969)
- 73) N.S. VYAZANKIN, E.N. GLADYSHEV u. S.P. KORNEVA, Zh. Obshch. Khim. 37, 1736 (1967), C.A. 68, 13101n (1968)
- 74) N.S. VYAZANKIN, G.A. RAZUVAEV, E.N. GLADYSHEV u. S.P. KORNEVA, J. Organometal. Chem. 7, 353 (1967)
- 75) J.G. MILLIGAN u. C.A. KRAUS, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5297 (1950)

- 76) J.J. GOODMAN, Iowa State Coll. J. Sci. 31, 425 (1957)
- 77) D. WITTENBERG u. H. GILMAN, Quart. Rev. 13, 116 (1954)
- 78) O.A. KRUGLAYA, B.I. PETROV, G.N. BORTNIKOV u. N.S. VYAZANKIN, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 2242; C.A. 76, 46260g (1972)
- 79) O.A. KRUGLAYA, B.I. PETROV u. N.S. VYAZANKIN, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1970, 2413; C.A. 75, 49253x (1971)
- 80) H.M.J.C. CREEMERS, Hydrostannolysis, SCHOTANUS u. JENS, Utrecht, 1967
- 81) L.C. WILLEMSSENS u. G.J.M. VAN DER KERK, J. Organometal. Chem. 2, 260 (1964)
- 82) F. RIJKENS u. G.J.M. VAN DER KERK, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 83, 723 (1964)
- 83) F. RIJKENS, E.J. BULTEN, W. DRENTH u. G.J.M. VAN DER KERK, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 85, 1223 (1966)
- 84) K. KÜHLEIN u. W.P. NEUMANN, Liebigs Ann. Chem. 702, 17 (1967)
- 85) K.S. TILLYAEV u. Z.M. MANULKIN, uzb. Khim. Zh. 13, 46 (1969); C.A. 71, 50140g (1969)
- 86) H. GILMAN, T.C. WU, H.A. HARTZFELD, G.A. GUTER, A.G. SMITH, J.J. GOODMAN u. S.H. EIDT, J. Amer. Chem. Soc. 74, 561 (1952)
- 87) V.I. KORSUNSKY, M.B. TARABAN, T.V. LESHINA, O.I. MARGORSKAYA u. N.S. VYAZANKIN, J. Organometal. Chem. 215, 179 (1981)
- 88) P. TOMBOULIAN, J. Org. Chem. 24, 229 (1959)
- 89) H. GILMAN u. G.D. LICHTENWALTER, J. Amer. Chem. Soc. 80, 608 (1958)
- 90) C. TAMBORSKI, F.E. FORD u. E.J. SOLOSKI, J. Org. Chem. 28, 181 (1963)
- 91) L.C. WILLEMSSENS, Investigations in the Field of Organolead Chemistry, Internat. Lead-Zinc Research Organization, N.Y. 1965, S. 95
- 92) C.A. KRAUS u. C.L. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 52, 3690 (1930)
- 93) R.E. DESSY u. P.M. WEISSMAN, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5124 (1966)

- 94) R.E. DESSY u. P.M. WEISSMAN, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5129 (1966)
- 95) E.J. BULTEN u. J.G. NOLTES, J. Organometal. Chem. 11, P19 (1968)
- 96) M. KUMADA, M. ISHIKAWA, S. SAKAMOTO u. S. MAEDA, J. Organometal. Chem. 17, 223 (1969)
- 97) R.E. DESSY, R.L. POHL u. R.B. KING, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5121 (1966)
- 98) R.L. MERKER u. M.J. SCOTT, J. Organometal. Chem. 4, 98 (1965)
- 99) H. GILMAN u. C.L. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1454 (1964)
- 100) H. GILMAN u. C.L. SMITH, J. Organometal. Chem. 8, 245 (1967)
- 101) H. BÜRGER u. U. GOETZE, Angew. Chem. 80, 192 (1968)
- 102) R.L. MERKER u. M.J. SCOTT, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2243 (1963)
- 103) D.E. PEARSON, D. COWAN u. J.D. BECKLER, J. Org. Chem. 24, 504 (1959)
- 104) H. GILMAN u. R.N. CLARK, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1675 (1946)
- 105) H. GILMAN u. T.C. WU, J. Org. Chem. 18, 753 (1953)
- 106) L.S. FOSTER u. A.F. WILLISTON, Inorg. Synth. 2, 112 (1946)
- 107) L.S. FOSTER, Inorg. Synth. 3, 63 (1950)
- 108) H. ZIMMER u. H.W. SPARMANN, Chem. Ber. 87, 645 (1954)
- 109) H. GILMAN u. L.R. GIST, Jr., J. Org. Chem. 22, 368 (1957)
- 110) H. GILMAN u. J.D. ROBINSON, J. Amer. Chem. Soc. 51, 3112 (1929)
- 111) Handbook of Chemistry and Physics, 57th Ed., Chem. Rubber Publ., Cleveland, O.
- 112) H. PREUT u. F. HUBER, Z. anorg. allg. Chem. 419, 92 (1976)
- 113) F. GLOCKLING, The Chemistry of Germanium, Academic Press, New York-London 1969, S. 13
- 114) C. GLIDEWELL, Inorg. Chim. Acta 12, 219 (1975)

- 115) A.P. COX u. R. VARMA, J. Chem. Phys. 46, 2007 (1967)
- 116) M. DRÄGER u. K.G. WALTER, Z. anorg. allg. Chem. 479, 65 (1981)
- 117) S.H. BAUER u. A.L. ANDREASSEN, J. Phys. Chem. 76, 3099 (1972)
- 118) N.C. BAEN7IGER u. W.L. DUAX, J. Chem. Phys. 48, 2974 (1968)
- 119) H. GILMAN u. F.K. CARTLEDGE, J. Organometal. Chem. 5, 48 (1966)
- 120) M. DRÄGER u. B. MATHIASCH, Z. anorg. allgem. Chem. 470, 45 (1980)
- 121) J.A. ZUBIETA u. J.J. ZUCKERMAN, Progr. Inorg. Chem. 24, 251 (1978)
- 122) G.E. BACON, N.A. CURRY u. S.A. WILSON, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 271, 98 (1964)
- 123) L. ROß, Dissertation, Mainz 1980
- 124) M. DRÄGER, L. ROß u. D. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. 466, 145 (1980)
- 125) L. ROß u. M. DRÄGER, Z. anorg. allg. Chem. 472, 109 (1981)
- 126) L. ROß u. M. DRÄGER, J. organometal. Chem. 199, 195 (1980)
- 127) D.W.J. CRUICKSHANK in "Computing Methods in Crystallography", ed. by J.S. ROLLET, Pergamon Press 1965, S. 112
- 128) C. SVENSON, Lund/Schweden
- 129) M. DRÄGER, Mainz, HB-Version
- 130) P. MAIN, York/England, 1978
- 131) G. SHELDRICK, Program for Crystal Structure Determination, 1976
- 132) W.R. BUSING, K.O. MARTIN u. H.A. LEVY, Oak Ridge/Tennessee/ USA, 1964 (modifizierte und erweiterte Version von M. DRÄGER)
- 133) Cambridge Crystallographic Database, Crystallographic Data Centre, Cambridge 1978
- 134) J. TIMMERMANS, Bull. Soc.Chim. Belges 44, 17 (1935)

- 135) J. TIMMERMAN, J. Chim. Phys. Physico-Chim. Biol. 35, 331 (1938)
- 136) W. J. DUNNING in "The Plastically Crystalline State", ed. by J. N. SHERWOOD, J. Wiley & Sons 1979, S. 1 ff.
- 137) L. PAULING, Phys. Rev. 36, 430 (1930)
- 138) W. J. DUNNING, J. Phys. Chem. Solids 18, 21 (1961)
- 139) B. MATTSON u. E. CARBERRY, J. Chem. Educ. 50, 511 (1973)
- 140) K. KÜHLEIN u. W. P. NEUMANN, J. Organometal. Chem. 14, 317 (1968)
- 141) D. CHAMBERS u. F. GLOCKLING, J. Chem. Soc. (A) 1968, 735
- 142) H. A. SKINNER, Advan. Organometal. Chem. 2, 49 (1964)
- 143) M. F. LAPPERT, J. B. PEDLEY, J. SIMPSON u. T. R. SPALDING, J. Organometal. Chem. 29, 195 (1971)
- 144) C. D. SCHAEFFER, Jr. u. J. J. ZUCKERMAN, J. Organometal. Chem. 80, 29 (1974)
- 145) M. J. VAICKUS u. D. G. ANDERSON, Org. Magn. Reson. 14, 278 (1980)
- 146) J. A. POPLÉ, Proc. Roy. Soc. (London) A239, 550 (1957)
- 147) W. SPIESECKE u. W. G. SCHNEIDER, J. Chem. Phys. 35, 731 (1961)
- 148) E. BREITMAIER u. W. VOELTER, ¹³C-NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 170
- 149) F. HÜFLER u. E. BRANDSTÄTTER, Monatsh. Chem. 106, 893 (1975)
- 150) E. A. CLARK u. A. WEBER, J. Chem. Phys. 45, 1759 (1966)
- 151) B. FONTAL u. T. G. SPIRO, Inorg. Chem. 10, 9 (1971)
- 152) D. H. WHIFFEN, J. Chem. Soc. 1956, 1350
- 153) K. M. MACKAY, D. B. Sowerby u. W. C. Young, Spectrochim. Acta 24A, 611 (1968)
- 154) A. D. KROSS u. V. A. FASSEL, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5858 (1955)
- 155) L. A. Harrah, M. T. Ryan u. C. Tamborski, Spectrochim. Acta 18, 21 (1962)
- 156) D. H. BROWN, A. MOHAMMED u. D. W. A. SHARP, Spectrochim. Acta 21, 659 (1965)
- 157) E. MASLOWSKY, Vibrational Spectra of Organometallic Compounds, J. Wiley & Sons, New York 1977, S. 396 ff.
- 158) A. L. SMITH, Spectrochim. Acta 24A, 695 (1968)

- 159) R. J. H. CLARK, A. G. DAVIES u. R. J. PUDDEPHATT, Inorg. Chem. 8, 457 (1969)
- 160) A. L. SMITH, Spectrochim. Acta 23A, 1075 (1967)
- 161) J. GOUBEAU, Chem.-Ztg. 97, 123 (1973)
- 162) E. A. V. EBSWORTH, M. ONYSZCHUK u. N. SHEPPARD, J. Chem. Soc. 1958, 1453
- 163) D. F. BALL, T. CARTER, D. C. MCKEAN u. L. A. WOODWARD, Spectrochim. Acta 20, 1721 (1964)
- 164) R. J. CROSS u. F. GLOCKLING, J. Organometal. Chem. 3, 146 (1965)
- 165) R. C. POLLER, Chemistry of Organotin Compounds, Logos Press, London 1970, S. 221 ff.
- 166) J.-C. MENDELSON, A. MARCHAND u. J. VALADE, J. Organometal. Chem. 6, 25 (1966)
- 167) T. TANAKA, Organometal. Chem. Rev. A 5, 1 (1970)
- 168) E. R. LIPPINCOTT, P. MERCIER u. M. C. TOBIN, J. Phys. Chem. 57, 939 (1953)
- 169) K. LICHT, P. POEHLER u. H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. 415, 31 (1975)
- 170) N. A. D. CAREY u. H. C. CLARK, Chem. Commun. 1967, 292

LEBENS LAUF

Name Dietolf Simon

geboren 18.09.1951 in Bodenheim/Mainz

Eltern Fernmelde-Ingenieur Franz Simon und seine Ehefrau Margarethe, geb. Rathgeber

Staatsangehörigkeit deutsch

Familienstand ledig

Schul Ausbildung April 1958 - April 1962 Besuch der Katholischen Bekenntnisschule Mainz
April 1962 - Juni 1970 Fortsetzung der schulischen Ausbildung am Willigis-Gymnasium in Mainz, Abschluß: Abitur

Wehrdienst Oktober 1970 - März 1972 Ableistung des Grundwehrdienstes

Studium April 1972 Immatrikulation an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz im Fach Chemie
April 1975 Diplom-Vorprüfung in Chemie
Juli 1977 mündliche Diplom-Hauptprüfung in Chemie
September 1977 Beginn der Diplomarbeit
Januar 1979 Abschluß der Diplom-Hauptprüfung in Chemie mit Beendigung der Diplomarbeit, Promotionsbeginn

Berufliche Tätigkeit Februar 1979 - November 1979 wissenschaftlicher Mitarbeiter (DFG-Stelle)
November 1979 - April 1982 wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Mainz, beauftragt mit der Ausbildung (Seminar und Praktikum) von Studenten in anorganischer Chemie (2.Semester) sowie der Durchführung von Röntgenkristallographiekursen (Praktikum) für Studenten in Chemie und Mineralogie.
Seit 01.Juni 1982: Laborleiter bei der Fa. Kali-Chemie AG, Werk Bad Hönningen

Druck und Verarbeitung: WS Druckerei Werner Schaubrich
Raupelsweg 10 · 6500 Mainz · Tel. 0 61 31/67 24 20